



HAL
open science

**ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE
L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU NICKEL(II)
PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET UN
MELANGE DE 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET
D'ACIDE DI-2-(ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE**

Arnaud Buch

► **To cite this version:**

Arnaud Buch. ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU NICKEL(II) PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET UN MELANGE DE 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET D'ACIDE DI-2-(ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001. Français. NNT: . tel-00011562

HAL Id: tel-00011562

<https://theses.hal.science/tel-00011562>

Submitted on 8 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

**Spécialité :
Chimie Analytique**

Présentée

Par M. **Arnaud BUCH**

Pour obtenir le grade de docteur de L'UNIVERSITE PARIS 6

SUJET :

**ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE L'EXTRACTION
LIQUIDE-LIQUIDE DU NICKEL(II) PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET
UN MELANGE DE 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET D'ACIDE DI-2-
(ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE**

Soutenue le : 17 décembre 2001

Devant un jury composé de :

M. C. GOURDON	Rapporteur
M. J.P. MOULIN	Rapporteur
M. G. COTE	Examineur
Mme D. PAREAU	Examineur
M. M. STAMBOULI	Examineur
M. R. STERNBERG	Examineur
M. G. DURAND	Président

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	9
--------------------------	----------

PARTIE I - BIBLIOGRAPHIE

I. INTRODUCTION	12
------------------------------	-----------

II. LE NICKEL.....	13
---------------------------	-----------

II.1. DESCRIPTION	13
-------------------------	----

III. L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	14
--	-----------

III.1. INTRODUCTION	14
---------------------------	----

III.2. EXPRESSION DU PARTAGE	14
------------------------------------	----

III.3. CLASSIFICATION DES DIFFERENTS SYSTEMES D'EXTRACTION.....	16
---	----

III.3.1. DISTRIBUTION PAR SIMPLE PARTAGE	16
--	----

III.3.2. DISTRIBUTION IMPLIQUANT UN EXTRACTANT CHELATANT ET/OU ACIDE (ECHANGE CATIONIQUE)	17
---	----

III.3.3. DISTRIBUTION IMPLIQUANT UNE SOLVATATION EN PHASE ORGANIQUE	17
---	----

III.3.4. DISTRIBUTION PAR FORMATION DE PAIRES D'IONS.....	18
---	----

III.4. ETUDE SYSTEMATIQUE D'UN SYSTEME D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	19
--	----

III.4.1. ETUDE THERMODYNAMIQUE	19
--------------------------------------	----

III.4.2. MODELISATION DES TRANSFERTS.....	20
---	----

III.4.2.1. LOIS DE DIFFUSION MOLECULAIRE.....	20
---	----

III.4.2.2. TRANSFERTS CONVECTIFS	21
--	----

III.4.3. TRANSFERTS ENTRE DEUX PHASES.....	23
--	----

III.4.3.1. APPROCHES CLASSIQUES	23
---------------------------------------	----

III.4.3.2. AUTRE APPROCHE.....	24
--------------------------------	----

III.4.4. MODELISATION CINETIQUE DU TRANSFERT.....	25
---	----

IV. SYSTEME A UN EXTRACTANT.....	27
---	-----------

IV.1. COMPOSES AZOTES	27
-----------------------------	----

IV.1.1. EXTRACTION PAR DES HYDROXYOXIMES.....	27
---	----

IV.1.1.1. LIX 63	28
------------------------	----

IV.1.1.2. LIX 84-I.....	30
-------------------------	----

IV.1.1.3. LIX 860	30
-------------------------	----

IV.1.1.4. P50.....	32
--------------------	----

IV.1.1.5. LIX 1104	32
--------------------------	----

IV.1.2. EXTRACTION PAR DES OXIMES	33
---	----

IV.1.2.1. CONCLUSION	36
----------------------------	----

IV.1.3. EXTRACTION PAR DES QUINOLINOLS.....	36
---	----

IV.1.3.1. CONCLUSION	39
----------------------------	----

IV.1.4. EXTRACTION PAR DES PYRAZOLONES.....	39
---	----

IV.1.4.1. CONCLUSION	41
----------------------------	----

IV.2. COMPOSES OXYGENES.....	41
------------------------------	----

IV.2.1. ACIDES CARBOXYLIQUES.....	41
-----------------------------------	----

IV.2.2. CETONES.....	42
----------------------	----

IV.2.2.1. LIX 54	42
IV.2.2.2. HOSTAREX DK-16.....	42
IV.3. COMPOSES ORGANOPHOSPHORES.....	43
<i>IV.3.1. ACIDES ORGANOPHOSPHORES OXYGENES.....</i>	<i>43</i>
IV.3.1.1. PROPRIETES EXTRACTIVES	45
IV.3.1.2. CINETIQUE D'EXTRACTION	48
IV.3.1.3. STRUCTURE ET SELECTIVITE.....	50
IV.3.1.4. CONCLUSION	51
<i>IV.3.2. ACIDES ORGANOPHOSPHORES SOUFRES.....</i>	<i>53</i>
IV.3.2.1. MECANISME ET STÆCHIOMÉTRIE	55
IV.3.2.2. EFFET DE LA FORCE IONIQUE	56
IV.3.2.3. CONCLUSION.....	56
IV.4. CONCLUSION GENERALE.....	57
V. SYSTEME DE PLUSIEURS EXTRACTANTS.....	62
V.1. PHENOMENE MIS EN JEU.....	62
<i>V.1.1. PHENOMENE DE SYNERGISME.....</i>	<i>62</i>
<i>V.1.2. CONCLUSION.....</i>	<i>66</i>
<i>V.1.3. PHENOMENE DE CATALYSE.....</i>	<i>66</i>
V.2. DIFFERENTS MELANGES POSSIBLES.....	67
<i>V.2.1. SYSTEME HYDROXIME OU OXIME – ACIDE ORGANOPHOSPHORE.....</i>	<i>67</i>
V.2.1.1. LA LIX 63	67
V.2.1.2. LA EHO.....	69
<i>V.2.2. SYSTEME OXIME - ACIDE CARBOXYLIQUE.....</i>	<i>74</i>
<i>V.2.3. INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES EXTRACTANTS.....</i>	<i>74</i>
V.2.3.1. CONCLUSION	76
<i>V.2.4. SYSTEME OXIME - COMPOSE SOUFRE.....</i>	<i>76</i>
V.2.4.1. CONCLUSION	79
<i>V.2.5. SYSTEME ORGANOPHOSPHORE - HYDROQUINOLINOL.....</i>	<i>79</i>
V.2.5.1. CONCLUSION	81
<i>V.2.6. SYSTEME ORGANOPHOSPHORE - PYRAZOL.....</i>	<i>81</i>
V.2.6.1. CONCLUSION	84
<i>V.2.7. SYSTEME : ACIDE ORGANOPHOSPHORE – ACIDE CARBOXYLIQUE.....</i>	<i>84</i>
V.2.7.1. CONCLUSION	84
<i>V.2.8. SYSTEME ORGANOPHOSPHORE - AMINE.....</i>	<i>85</i>
V.2.8.1. CONCLUSION	85
<i>V.2.9. SYSTEME PYRIDINECARBOXYLATE - ACIDE CARBOXYLIQUE.....</i>	<i>86</i>
V.2.9.1. CONCLUSION	88
<i>V.2.10. SYSTEME COMPOSE SOUFRE - PYRAZOL.....</i>	<i>88</i>
V.2.10.1. CONCLUSION	89
<i>V.2.11. COMPOSE PYRIDINIUM - TRIFLUOROACETONE.....</i>	<i>89</i>
V.2.11.1. CONCLUSION	90
V.3. CONCLUSION.....	91
VI. CONCLUSION GENERALE.....	96

PARTIE II - SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES EXTRACTANTS

I. SYNTHÈSE DES OXIMES	98
I.1. OBTENTION DES OXIMES.....	98
I.1.1. OBTENTION A PARTIR DES AMINES.....	98
I.1.2. OBTENTION A PARTIR DE DERIVES NITRES.....	98
I.1.3. OBTENTION A PARTIR DE LA REDUCTION DE CARBURES NITRES.....	99
I.1.4. OBTENTION PAR REDUCTION DES PSEUDONITROLS.....	99
I.1.5. SYNTHÈSE A PARTIR DE L'HYDROXYLAMINE OU DE L'UN DE SES SELS.....	99
I.2. PRÉPARATION DES OXIMES (PROTOCOLE EXPERIMENTAL GENERAL).....	102
I.2.1. L'OXIME 2-ETHYLHEXANAL (EHO).....	102
I.2.1.1. PRÉSENTATION.....	102
I.2.1.2. PROPRIÉTÉS.....	103
I.2.1.3. ISOMÉRIE STRUCTURALE.....	103
I.2.1.4. ISOMÉRIE GÉOMÉTRIQUE.....	104
I.2.1.5. PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUE DE L'OXIME 2-ETHYLHEXANAL.....	105
I.2.1.6. STABILITÉ DE LA EHO.....	105
II. SYNTHÈSE, PURIFICATION ET CARACTÉRISATION DE LA EHO.....	108
II.1. SYNTHÈSE.....	108
II.2. PURIFICATION.....	109
II.3. CARACTÉRISATION DE L'OXIME 2-ETHYLHEXANAL.....	110
II.3.1. MESURE DE L'INDICE DE REFRACTION.....	110
II.3.2. SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE.....	110
II.3.3. SPECTROMÉTRIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	113
II.3.3.1. CONCLUSION.....	116
II.3.4. MESURE DE LA PURETÉ DE L'OXIME DE LA 2-ETHYLHEXANAL.....	117
II.3.4.1. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE A LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE.....	117
III. L'ACIDE PHOSPHORIQUE DI-2-ETHYLHEXYL (D₂EHPA)	120
III.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.....	120
III.2. PURIFICATION DU D ₂ EHPA.....	121
III.2.1. SÉPARATION PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	121
III.2.1.1. RÉSULTATS EXPERIMENTAUX.....	122
III.2.2. SÉPARATION PAR PRÉCIPITATION SELECTIVE.....	122
III.3. CONCLUSION.....	123

PARTIE III - THERMODYNAMIQUE DE L'EXTRACTION

I. MESURE DU NOMBRE D'AGREGATION DE LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME (EHO) DANS LE DODECANE	125
I.1. THÉORIE.....	125
I.2. CALCUL DE LA MASSE MOLÉAIRE MOYENNE DE L'EHO ASSOCIÉE.....	126
I.3. CALCUL DES CONSTANTES DE FORMATION DES DIFFÉRENTS AGREGATS DE LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME.....	129

I.3.1. ETALONNAGE A DIFFERENTES TEMPERATURES	130
I.3.2. DETERMINATION DU NOMBRE MOYEN D'AGREGATIONS DE L'EHO	131
I.3.3. DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORMATION DES MULTIMERES Ψ_N	132
I.3.3.1. CALCUL DE B, CONCENTRATION DU MONOMERE	132
I.3.3.2. IDENTIFICATION DES ESPECES MULTIMERES PRESENTES EN SOLUTION	133
I.3.3.3. ESTIMATION DES CONSTANTES DE FORMATION DES DIMERES ET TRIMERES	134
I.3.3.4. TRAITEMENT NUMERIQUE	135
I.4. CALCUL DES ENTHALPIES DE FORMATION DES MULTIMERES	138
I.5. COMPARAISON DU PENTANE ET DU DODECANE	139

II. MECANISME D'EXTRACTION DU NICKEL PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME (EHO) DANS LE DODECANE 141

II.1. INFLUENCE DU SEL DE FOND	141
II.1.1. BIBLIOGRAPHIE	141
II.1.2. COMPARAISON DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS SELS DE FOND	142
II.1.3. CONCLUSION	144
II.2. ETUDES DU MILIEU NITRATE ET DU MILIEU EXEMPT DE SEL DE FOND	145
II.2.1. INTRODUCTION	145
II.2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE NICKEL(II)	146
II.2.3. INFLUENCE DU PH	147
II.2.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE EHO	149
II.2.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE EN MILIEU NITRATE D'AMMONIUM	152
II.2.6. DOSAGE DE L'EAU DANS LE COMPLEXE EXTRAIT PAR LA METHODE DE KARL FISHER	153
II.2.7. ETUDE DE LA DESEXTRACTION	155
II.3. ETUDE DU MILIEU CHLORURE	157
II.3.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE NICKEL(II)	158
II.3.2. INFLUENCE DU PH	159
II.3.2.1. PH INFERIEUR A 4	160
II.3.2.2. PH SUPERIEUR A 4	160
II.3.3. INFLUENCE DES IONS CHLORURE	161
II.3.3.1. PH INFERIEUR A 4	162
II.3.3.2. PH SUPERIEUR A 4	162
II.3.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'EXTRACTANT	163
II.3.4.1. PH INFERIEUR A 4	163
II.3.4.2. PH SUPERIEUR A 4	164
II.3.5. CONCLUSION	165
II.3.6. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	165
II.3.6.1. PH INFERIEUR A 4	165
II.3.6.2. PH SUPERIEUR A 4	166
II.3.7. ETUDE DE LA DESEXTRACTION	167
II.4. BILAN DES MECANISMES D'EXTRACTION	168
II.4.1. MILIEUX NITRATE DE SODIUM, NITRATE D'AMMONIUM ET SANS SEL DE FOND	168
II.4.2. MILIEU CHLORURE DE SODIUM	168
II.4.2.1. PH INFERIEUR A 4	168
II.4.2.2. PH SUPERIEUR A 4	169
II.5. CALCUL DES CONSTANTES DE REACTION	169
II.6. GEOMETRIE DES COMPLEXES EXTRAITS	170
II.6.1. ABSENCE DE SEL DE FOND, MILIEU NITRATE DE SODIUM OU NITRATE D'AMMONIUM	173
II.6.2. MILIEU CHLORURE DE SODIUM	173
II.6.2.1. PH INFERIEUR A 4	173
II.6.2.2. PH SUPERIEUR A 4	174
II.7. COMPARAISON DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS MILIEUX	174
II.7.1. MILIEU NITRATE DE SODIUM ET NITRATE D'AMMONIUM	174
II.7.2. MILIEU CHLORURE DE SODIUM ET CHLORURE D'AMMONIUM	175
II.7.3. INTERPRETATIONS	176

II.7.3.1. MILIEU CHLORURE.....	179
III. MECANISME D'EXTRACTION DU NICKEL PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET L'ACIDE DI(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIQUE DANS LE DODECANE.....	181
III.1. MESURE DES NOMBRES D'AGREGATION DU D ₂ EHPA ET DU MELANGE D ₂ EHPA - EHO DANS LE DODECANE.....	181
III.1.1. CAS DU D ₂ EHPA SEUL.....	182
III.1.1.1. CALCUL DE LA MASSE MOLAIRES MOYENNE DU D ₂ EHPA ASSOCIE.....	182
III.1.1.2. CALCUL DES CONSTANTES DE FORMATION DES DIFFERENTES AGREGATIONS DU D ₂ EHPA.....	183
III.1.2. CAS DU MELANGE D ₂ EHPA-EHO.....	185
III.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE.....	188
III.2.1. INFLUENCE DU SEL DE FOND.....	188
III.2.2. MISE EN EQUATION.....	190
III.2.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU NICKEL(II).....	191
III.2.4. INFLUENCE DU PH.....	192
III.2.5. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA EHO.....	194
III.2.6. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU D ₂ EHPA.....	195
III.2.7. CONCLUSION.....	197
III.2.8. METHODE ISOMOLECULAIRE.....	197
III.2.9. THEORIE.....	197
III.2.10. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	199
III.2.10.1. MODELISATION.....	199
III.2.11. CONCLUSION.....	200
III.2.12. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	200
III.2.13. DESEXTRACTION.....	201
III.3. CONCLUSION.....	202
III.3.1. CALCUL DE LA CONSTANTE DE REACTION.....	203
III.4. GEOMETRIE DU COMPLEXE EXTRAIT.....	203
III.5. STABILITE DU MELANGE D ₂ EHPA ET EHO.....	204

PARTIE IV - CINETIQUE DE L'EXTRACTION

I. CINETIQUE D'EXTRACTION DU NICKEL(II) DANS DIFFERENTS MILIEUX AQUEUX PAR DEUX TYPES D'EXTRACTANT (EHO ET D₂EHPA).....	206
I.1. INTRODUCTION.....	206
I.2. TECHNIQUES D'ETUDE CINETIQUE.....	206
I.2.1. APPAREILLAGES.....	207
I.2.1.1. COLONNE A GOUTTE UNIQUE.....	207
I.2.1.2. CELLULE A AIRE INTERFACIALE CONSTANTE.....	208
I.2.1.3. CELLULE FORTEMENT AGITEE.....	209
I.3. CHOIX DE LA TECHNIQUE.....	210
I.4. MODELISATION CINETIQUE ET VALIDATION EXPERIMENTALE.....	211
I.4.1. EQUATIONS DU MODELE.....	211
I.4.2. TRAITEMENT DES RESULTATS.....	211
I.4.3. VALIDATION EXPERIMENTALE DU MODELE CINETIQUE.....	212
I.4.3.1. VALIDATION PAR REGRESSION LINEAIRE.....	212
I.4.3.2. VALIDATION PAR REGRESSION EXPONENTIELLE.....	213
I.4.3.3. COMPARAISON.....	214

I.5. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION DU NICKEL PAR L'OXIME EHO SEULE	215
I.5.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	215
I.5.1.1. COMPOSITION DES DIFFERENTES PHASES.....	215
I.5.2. EXTRACTION EN MILIEU NITRATE D'AMMONIUM.....	216
I.5.2.1. NATURE DU REGIME DE TRANSFERT	216
I.5.2.2. DETERMINATION DES ORDRES PARTIELS DE LA REACTION	218
I.5.2.3. REVERSIBILITE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS	222
I.5.2.4. CONCLUSION.....	224
I.5.3. EXTRACTION EN MILIEU CHLORURE DE SODIUM.....	226
I.5.3.1. NATURE DU REGIME DE TRANSFERT	226
I.5.4. ETUDE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE	228
I.5.4.1. ORDRE PARTIEL PAR RAPPORT AU METAL NI.....	228
I.5.4.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO	229
I.5.4.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CHLORURE DE SODIUM.....	230
I.5.4.4. INFLUENCE DE L'ACIDITE (PH)	231
I.5.4.5. ETUDE DE LA REVERSIBILITE DU PROCESSUS CHIMIQUE	232
I.5.4.6. CONCLUSION.....	235
I.6. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION DU NICKEL PAR UN MELANGE (EHO + D ₂ EHPA)	238
I.6.1. ETUDE DANS LA CELLULE HOMOTHETIQUE FORTEMENT AGITEE	238
I.6.1.1. REGIME DE TRANSFERT	238
I.6.1.2. ETUDE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE.....	239
I.6.1.3. ETUDE DE LA REVERSIBILITE DE LA REACTION CHIMIQUE	243
I.6.1.4. CONCLUSION.....	244
I.7. ETUDE DANS LA CELLULE A AIRE INTERFACIALE CONSTANTE (ARMOLLEX) ..	246
I.7.1. REGIME DE TRANSFERT.....	246
I.7.1.1. INFLUENCE DES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES	246
I.7.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	248
I.8. ETUDE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE	249
I.8.1. INFLUENCE DE L'OXIME.....	250
I.8.2. INFLUENCE DU D ₂ EHPA	250
I.8.3. INFLUENCE DU PH.....	252
I.8.4. II.3 – REVERSIBILITE DU PROCESSUS	253
I.8.4.1. COMPARAISON ENTRE LES DEUX TECHNIQUES D'ETUDE CINETIQUE	256
I.9. CONCLUSION	256
II. DETERMINATION DES MECANISMES CINETIQUES	257
II.1. MILIEU AMMONIUM OU SANS ELECTROLYTE.....	257
II.1.1. SCHEMA REACTIONNEL.....	257
II.1.2. VALIDATION EXPERIMENTALE.....	259
II.1.2.1. CONFIRMATION DE LA SATURATION DE L'INTERFACE	259
II.1.2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PROTONS.....	260
II.1.2.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO	261
II.1.3. CONCLUSION.....	262
II.2. MILIEU CHLORURE (PH > 4)	264
II.2.1. SCHEMA REACTIONNEL.....	264
II.2.2. VALIDATION EXPERIMENTALE.....	266
II.2.2.1. CONFIRMATION DE LA SATURATION DE L'INTERFACE	266
II.2.2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PROTONS.....	267
II.2.2.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO	269
II.2.2.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NaCl	269
II.2.3. CONCLUSION.....	270
II.3. MILIEU CHLORURE (PH < 4)	271
II.3.1. VALIDATION EXPERIMENTALE.....	273
II.3.1.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO	273

II.3.1.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NaCl	273
II.3.2. CONCLUSION.....	274
II.4. MECANISME D'EXTRACTION DU NICKEL PAR LE MELANGE EHO ET D ₂ EHPA ..	276
II.4.1. SCHEMA REACTIONNEL.....	276
II.4.2. VALIDATION EXPERIMENTALE EN CELLULE HOMOTHETIQUE FORTEMENT AGITEE	279
II.4.2.1. INFLUENCE DU PH.....	279
II.4.2.2. VARIATION DE LA CONCENTRATION EN EHO.....	280
II.4.2.3. VARIATION DE LA CONCENTRATION EN D ₂ EHPA	281
II.4.3. CONCLUSION.....	282
II.4.4. VALIDATION EXPERIMENTALE EN CELLULE ARMOLLEX	282
II.4.4.1. INFLUENCE DU PH.....	282
II.4.4.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO	283
II.4.4.3. INFLUENCE DU D ₂ EHPA.....	284
II.4.5. CONCLUSION.....	285
II.4.6. ESTIMATION DE L'AIRES INTERFACIALE DE LA CELLULE HOMOTHETIQUE	286
II.4.7. CONCLUSION.....	286
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	287
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	291
ANNEXES	
I. SYNTHESE DE L'OXIME DU 2-ETHYLHEXANAL	299
I.1. PRODUITS ET MATERIAUX.....	299
I.2. MODE OPERATOIRE.....	299
I.2.1. SYNTHESE.....	299
I.2.2. LAVAGE	300
I.2.3. PURIFICATION.....	300
II. FRAGMENTATION DE LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME	302
III. PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DI-2-ETHYLHEXYL (D₂EHPA).....	304
III.1. PURIFICATION.....	304
III.1.1. PREPARATION DE Cu(OH) ₂ ET DE Cu(HA) ₂	304
III.1.2. RECUPERATION DU D ₂ EHPA	305
III.1.3. DOSAGE DU D ₂ EHPA	305
IV. DOSAGE DE L'EAU PAR LA METHODE DE KARL FISHER.....	306
IV.1. PRINCIPE DU DOSAGE.....	306
V. MESURE DE TENSION DE TENSION INTERFACIALE	308

V.1. DEFINITION	308
V.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE DE MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE ...	309
VI. CALCUL D'INCERTITUDE D'UNE REGRESSION LINEAIRE	312
VII. NOMENCLATURE	314

INTRODUCTION

L'extraction liquide- liquide est une des techniques séparatives les plus courantes. Si l'hydrométallurgie représente son domaine de prédilection (extraction et purification, à partir des jus de lixiviation des minerais, de métaux tels que le nickel, le cobalt, les lanthanides ou encore les platinoïdes), ses applications dans d'autres domaines ne sont pas moins fameuses : le nucléaire (purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés), la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, raffinage des huiles de graissage) ou encore l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface, ...).

L'extraction liquide – liquide permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non totalement miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. Celle-ci est généralement constituée d'un extractant approprié assurant le rôle chimique dans le processus d'extraction mélangé avec un diluant inerte, généralement un hydrocarbure aliphatique saturé, permettant de conférer à la phase organique un comportement physique convenable (écoulement, séparation des phases, ...).

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction : il se doit d'extraire bien (aspect thermodynamique) et vite (aspect cinétique) et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté (cas autrement fréquent d'un mélange de solutés). Ces propriétés doivent être satisfaites quelles que soient la nature et la composition des solutions aqueuses traitées. Or, les applications industrielles les plus courantes de l'extraction liquide – liquide en chimie minérale concernent le plus souvent des solutions acides (jus de lixiviation acide des minerais, bains usés de traitement de surface, ...). Peu ou pas d'extractants possèdent les qualités requises pour une extraction en milieu fortement acide.

L'objectif de ce travail est de rechercher un extractant (commercialisé ou à synthétiser) susceptible d'extraire, vite et bien, le nickel (métal fréquemment rencontré et difficilement extractible du fait de sa forte affinité pour les milieux aqueux), à partir de solutions acides (cas industriels fréquents). La sélectivité de l'extractant par rapport au cobalt, métal voisin souvent présent, est une autre qualité qui mérite d'être examinée.

- Une recherche bibliographique exhaustive a permis de sélectionner une famille d'extractants particulièrement prometteuse : les oximes. Une oxime non commercialisée a été synthétisée et purifiée : la 2-éthylhexanal oxime, EHO, (**synthèse organique**). Elle semble répondre à la presque totalité des performances évoquées, à l'exception de l'extrême lenteur de sa cinétique d'extraction. A l'appui de la bibliographie et de l'étude fondamentale des mécanismes réactionnels mis en jeu avec l'oxime, une solution judicieuse a été proposée pour pallier le défaut cinétique. Il consiste en l'addition d'un co-extractant : l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique, D₂EHPA ou HDEHP qui engendre un phénomène de synergie.
- Une **étude thermodynamique** exhaustive a été entreprise sur l'extraction du nickel par les deux extractants seuls (EHO, HDEHP) ou en mélange, à partir de différentes

matrices aqueuses (nitrate, chlorure) a permis d'identifier la stœchiométrie des complexes organiques extraits ainsi que les réactions d'extraction mises en jeu et de calculer les valeurs des constantes d'équilibre.

- **L'étude des agrégations** des extractants seuls ou en mélange par osmométrie (VPO) a permis de préciser le diagramme de répartition des espèces multimères et d'estimer les constantes d'agrégation. Pour confirmation, une étude iso-moléculaire a été également conduite dans le cas du mélange (EHO+HDEHP) pour statuer sur l'existence ou non de complexes mixtes.
- Afin de permettre une compréhension fine des mécanismes cinétiques mis en jeu lors de l'extraction et de conforter le choix du co-extractant, **une étude cinétique** complète a été menée avec les extractants seuls et en mélange et en présence des différents milieux aqueux (nitrate, chlorure) dans une cellule fortement agitée « homothétique » du type Rushton, construite à cet effet. L'influence des paramètres hydrodynamiques et chimiques a été étudiée de façon systématique. Conjointement, une étude cinétique a été également conduite dans une cellule à aire interfaciale constante du type Armollex dans le cas du mélange d'extractants. La comparaison a permis de conforter les conclusions énoncées.

Pour chaque système, un schéma réactionnel original permettant de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus aussi bien thermodynamiques que cinétiques a été proposé et validé expérimentalement.

PARTIE I
BIBLIOGRAPHIE

I. INTRODUCTION

Dans le but d'extraire le nickel et d'étudier le mécanisme d'extraction en milieu acide ($\text{pH} < 2$) nous avons fait l'inventaire des extractants généralement utilisés pour l'extraction liquide-liquide de ce type de métaux.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des systèmes simples d'extraction, c'est-à-dire à des systèmes ne faisant intervenir qu'un seul type d'extractant.

Puis dans un second temps, nous avons voulu mettre à profit les phénomènes de synergisme qui ont lieu lorsqu'un second extractant est ajouté au mélange. En effet, dans certains cas, un second extractant permet de diminuer le pH auquel l'extraction est réalisée et d'en améliorer le rendement. Cependant, on constate souvent en même temps un antagonisme cinétique impliquant un temps d'extraction beaucoup trop long pour que le procédé puisse être utilisé industriellement.

II. LE NICKEL

C'est en 1751 que le chimiste Axel Frederick Cronstedt, élève de G. Brandt (découvreur du cobalt) isole et décrit le premier échantillon d'un nouveau métal auquel il attribue le nom de nickel. Dans les mines suédoises et allemandes, "nickel" désignait dans le jargon des mineurs des esprits malins sensés corrompre les minerais en leur donnant une couleur verte et l'apparence de dérivé du cuivre.

II.1. DESCRIPTION

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfurés.

Le nickel occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71. Il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables : ^{58}Ni (68,25 % des atomes), ^{60}Ni (26,10 %), ^{61}Ni (1,15 %), ^{62}Ni (3,60 %), ^{64}Ni (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [1]. Le nickel est le 22e élément le plus courant dans la croûte terrestre.

C'est un métal de couleur blanc argenté, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome.

La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété de ligands mono et polydente, susceptibles de former des complexes avec le métal oxydé.

Les états d'oxydation du nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 au degré IV. Il faut toutefois noter que les états d'oxydation -I et -II ont été cités dans la littérature. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré II. C'est ce composé que nous étudierons par la suite.

Les espèces Ni(I) et Ni(III) sont relativement rares et peu rencontrées dans la littérature contrairement aux complexes du Ni(IV) que l'on trouve uniquement pour certains ligands bien déterminés.

Le tableau I-1, ci-dessous, résume les données concernant les états d'oxydation du nickel et présente quelques exemples de complexes.

Tableau I-1 : Etats d'oxydation les plus courants du nickel [2]. R est un groupement alkyl.

Degré d'oxydation du nickel	Exemple de complexes
0	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
+ 1	$[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$
+ 2	$[\text{Ni}(\text{Cl}_4)]^{2-}$
+ 3	$[\text{NiS}_3(\text{PR}_3)_2]$
+ 4	$[\text{NiF}_6]^{2-}$

L'état d'oxydation II est pour le nickel, le degré pour lequel la couche d comporte 8 électrons (d^8).

Pour cet état, les coordinences 4, 5 et plus particulièrement 6 sont fréquemment rencontrées.

La coordinence 4 est relativement courante avec une géométrie tétraédrique ou plan carré.

Les complexes tétraédriques sont le plus souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands halogénés tels que Cl^- , Br^- et I^- , les bandes d'absorption sont respectivement situées à

4090, 3790 et 3820 cm^{-1} .

Les complexes de géométrie plane carrée sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron.

La coordinence 5 se rencontre souvent avec des ligands de type donneur tel que N- ou P-, formant ainsi des polychélates. Cependant il a déjà été observé des systèmes beaucoup plus simples tels que $\text{Ni}(\text{CN})_5$.

La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II.

La valeur de $10Dq$ correspondant à l'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g , due à la dégénérescence des orbitales d varie en fonction du type de ligand associé.

Pour $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ la fréquence correspondant à la transition d-d est de 8500 cm^{-1} et passe à 10750 cm^{-1} pour $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

III. L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. INTRODUCTION

L'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un, plusieurs ou pas d'extractant (E) et un diluant. Chaque soluté (M) à extraire se partage entre les deux phases. L'équilibre est alors caractérisé par un coefficient de distribution D, égal au rapport des concentrations dans chacune des phases :



Les espèces situées en phase organique sont surlignées.

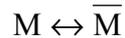
On peut favoriser le passage d'un soluté d'une phase à une autre, par exemple de la phase aqueuse à la phase organique, en ajustant la composition de l'une ou l'autre des solutions, permettant ainsi la mise en œuvre de réactions acide-base, par la formation de complexes ou de paires d'ions. Le soluté peut ensuite être de nouveau extrait par une solution aqueuse de composition différente. La prise en compte des propriétés des solutés permet des séparations extrêmement sélectives. Si l'on favorise le passage du soluté de la phase aqueuse à la phase organique, on dit que l'on réalise une "extraction", dans le cas inverse - passage du soluté de la phase organique à la phase aqueuse - on parle de "désextraction".

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages : c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substance que pour des traces infimes.

III.2. EXPRESSION DU PARTAGE

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. La présence de chacun d'entre eux peut influencer sur l'extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Nous supposons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon :



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K :

$$K = \frac{a_{\bar{M}}}{a_M} \quad (I-1)$$

avec

a_M et $a_{\bar{M}}$: respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

On définit les activités dans l'échelle des molarités. L'expression de l'activité de M devient alors :

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_o}$$

avec

γ_M : coefficient d'activité de M,

$[M]$: concentration molaire de M,

C_o : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (I-1) devient alors :

$$K = \frac{[\bar{M}] \gamma_{\bar{M}}}{[M] \gamma_M} \quad (I-2)$$

Trois cas peuvent se présenter :

1) Les solutions sont très diluées -concentrations très inférieures à 1 mol.L⁻¹-, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

2) La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \cdot \text{cte}$$

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit :

$$K' = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'équation (I-2).

Dans la pratique, pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution D , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase. Son expression est la suivante :

$$D = \frac{\text{Concentration totale de l'espèce en phase organique}}{\text{Concentration totale de l'espèce en phase aqueuse}} = \frac{[\overline{M}]}{[M]}$$

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$). Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$).

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec M selon $M + \overline{E} \rightleftharpoons \overline{ME}$, on peut établir de la même façon l'expression de D , c'est ce que nous verrons ci-dessous.

III.3. CLASSIFICATION DES DIFFERENTS SYSTEMES D'EXTRACTION

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon [3] et le second par Marcus et Kertes [4]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier.

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extraction sont recensés :

- Distribution par simple partage
- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide
- Distribution impliquant une solvation en phase organique
- Distribution par formation de paires d'ions

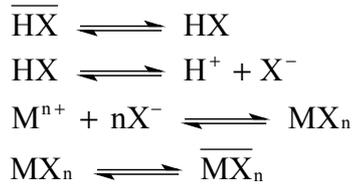
III.3.1. DISTRIBUTION PAR SIMPLE PARTAGE

Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique. La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc.). Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du monomère. L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats.

Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

III.3.2. DISTRIBUTION IMPLIQUANT UN EXTRACTANT CHELATANT ET/OU ACIDE (ECHANGE CATIONIQUE)

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique M^{n+} par un extractant chélatant HX situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe formé MX_n est neutre électriquement et "complètement" coordonné. L'extractant HX est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse. L'extraction de M peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci-dessous :



Il est aussi possible de schématiser ce processus à travers une seule équation-bilan si l'on considère que les espèces majoritaires sont M^{n+} , H^+ en phase aqueuse et \overline{HX} , $\overline{MX_n}$ en phase organique.

On a alors :



La constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K = \frac{a_{H^+}^n a_{\overline{MX_n}}}{a_{M^{n+}} a_{\overline{HX}}^n}$$

L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait : une, liée à un échange cationique et une autre, qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés ou des hydroxyoximes.

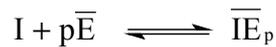
III.3.3. DISTRIBUTION IMPLIQUANT UNE SOLVATATION EN PHASE ORGANIQUE

La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de la solvation. Cependant, un grand nombre d'espèces peuvent être stabilisées en phase organique par solvation.

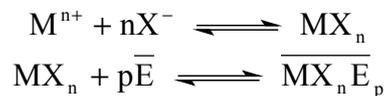
L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel que O-, N-, S- ou P- etc. A titre d'exemple, on peut citer les cétones, les

alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvant ; en effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus importante, permettant la solubilisation dans le diluant.

L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi :



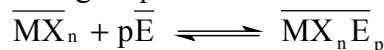
Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique M^{n+} . Un contre-ion, halogéné X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre : MX_n . Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié :



Il est aussi possible que l'espèce neutre puisse passer en phase organique et être solvatée par la suite dans cette même phase. Dans ce cas, une étape supplémentaire doit être écrite :



La solvation a alors lieu en phase organique :



Cependant, ces deux schémas correspondent au même équilibre thermodynamique.

III.3.4. DISTRIBUTION PAR FORMATION DE PAIRES D'IONS

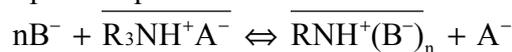
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés.

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkylammonium, arsonium ou phosphonium.

Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral :



Le sel d'ammonium quaternaire est alors capable d'échanger son anion A^- avec un ou plusieurs complexes B^- de la phase aqueuse :



III.4. ETUDE SYSTEMATIQUE D'UN SYSTEME D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Le système d'extraction est défini par :

- pour la phase organique : l'extractant, le diluant, et si il y a lieu un modificateur (espèce susceptible d'augmenter la solubilité du complexe extrait en phase organique)
- pour la phase aqueuse : pH, électrolyte et composé à extraire

Une fois ce système fixé, il faut établir le mécanisme thermodynamique de l'extraction ainsi que le mécanisme cinétique.

Le mécanisme thermodynamique permet avant tout d'écrire la réaction globale et ainsi d'en déduire la composition du complexe extrait.

Pour sa part, le mécanisme cinétique permet de décomposer les différentes étapes de l'extraction et ainsi de mettre au jour les étapes pouvant limiter la réaction d'extraction.

III.4.1. ETUDE THERMODYNAMIQUE

Afin de suivre l'extraction d'un soluté M, on trace une courbe représentant l'évolution de la concentration du complexe extrait $[\overline{M}]$ en fonction de sa concentration en phase aqueuse à l'équilibre $[M]$, cela pour une concentration initiale en extractant constante. Cette représentation se nomme courbe de distribution ou encore courbe ou isotherme de partage (figure I-1).

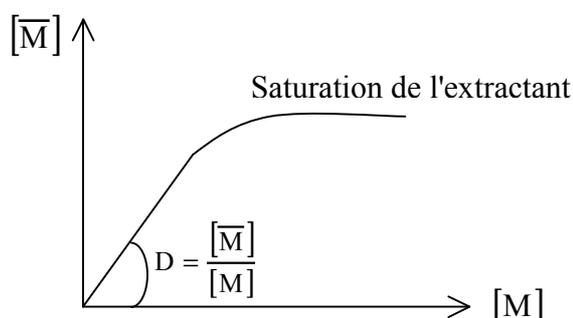


Figure I-1: Exemple de courbe de partage.

Cette courbe présente deux parties distinctes. Tout d'abord une partie linéaire, puis pour de fortes concentrations de soluté, apparition d'un palier (figure I-1).

Le palier correspond à la saturation de l'extractant par le soluté. Il est alors possible de déterminer la stœchiométrie du complexe extrait, grâce au rapport des concentrations en phase organique à la saturation :

$$\frac{[\text{Extractant}]_{\text{organique}}}{[\text{Ion métallique extrait en phase organique}]}$$

La partie linéaire de cette courbe permet précisément d'accéder à la valeur du coefficient de distribution, ce dernier correspondant à la pente de la droite.

En choisissant une concentration d'extractant largement supérieure à celle du soluté, la

concentration du métal extrait est négligeable devant la concentration de l'extractant. En phase organique, il est ainsi possible d'utiliser la méthode dite "des pentes" consistant à exprimer le logarithme du coefficient de distribution en fonction des logarithmes des divers paramètres chimiques. En faisant varier un paramètre à la fois, on peut déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale d'extraction. Toutefois, cette méthode nécessite de bien définir les propriétés physico-chimiques de l'extractant : sa solubilité en phase aqueuse, son agrégation en phase organique, et son éventuelle protonation en phase organique ou aqueuse.

Une méthode complémentaire consiste à réaliser une étude physico-chimique (infra-rouge, UV-visible, RMN, EPR, diffraction X, dosage de l'eau etc.) du complexe extrait afin de déterminer sa géométrie et confirmer les types de ligands et de liaisons qui sont mis en jeu dans la formation de ce complexe.

III.4.2. MODELISATION DES TRANSFERTS

III.4.2.1. LOIS DE DIFFUSION MOLECULAIRE

L'existence d'un gradient de concentration en soluté A au sein d'une solution binaire ($A+B$) provoque une diffusion du soluté pour atteindre un état d'équilibre correspondant à l'homogénéisation de la concentration. Dans le cas où la solution binaire est *immobile* au sens de l'hydrodynamique (ou éventuellement, en écoulement laminaire), en *l'absence de forces extérieures* et en régime *stationnaire*, cette diffusion, dite moléculaire, est régie par la loi de Fick (souvent appelé 1^{ère} loi de Fick) qui permet d'exprimer le flux de matière transférée :

$$\vec{\phi} = -D_{AB} \text{grad} C_A \quad (\text{I-3.a})$$

La diffusivité moléculaire D_{AB} ($= D_{BA}$) ne dépend que des espèces A et B , de la température et, éventuellement, de la pression (cas des gaz).

Dans le cas d'une diffusion moléculaire stationnaire unidirectionnelle (direction Z), la loi de Fick se réduit à sa composante selon l'axe de diffusion :

$$\Phi = -D_{AB} \frac{dC}{dZ} \quad (\text{I-3.b})$$

Dans le cas où la diffusion n'est pas stationnaire (temps de contacts courts), un simple bilan matière conduit à ce qu'il est convenu d'appeler la 2^{ème} loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (\text{I-3.c})$$

Bien que la loi de Fick soit fondamentale, son domaine d'application est extrêmement réduit. Les fluides considérés sont bien souvent en mouvement et les transferts les plus efficaces sont obtenus quand l'écoulement est turbulent. Pour appréhender cette problématique, en particulier dans le cas d'un écoulement biphasique, plusieurs modélisations ont été élaborées.

III.4.2.2. TRANSFERTS CONVECTIFS

III.4.2.2.a MODELE DE LA COUCHE LIMITE (LEWIS – WHITMAN, 1924)

La modélisation s'appuie sur la linéarisation du profil de concentration et la schématisation de la phase fluide en deux zones :

- une couche infiniment mince, stagnante (ou en écoulement laminaire), située au voisinage immédiat de l'interface liquide-liquide et où le transfert se fait par diffusion moléculaire stationnaire obéissant à la loi de Fick,
- le cœur de la phase fluide où les turbulences assurent l'homogénéisation des concentrations

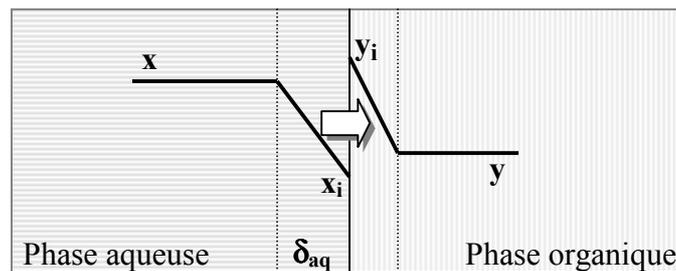


Figure I-2 : Schéma du transfert de matière à une interphase aqueux/organique.

L'application de la (1^{ère}) loi de Fick conduit à une expression simplifiée du flux :

$$\Phi = E_m \cdot (x - x_i)$$

où E_m est le coefficient moyen de transfert :

$$E_m = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (I-4)$$

où δ est l'épaisseur de la couche limite, dépendant directement de l'hydrodynamique dans le cœur de la phase.

III.4.2.2.b MODELE DE LA PENETRATION (HIGBIE, 1935, [5])

Lorsque les temps de contact sont courts, la diffusion ne peut être considérée comme stationnaire. Le modèle de la pénétration stipule que les éléments fluides provenant du cœur de la phase viennent séjourner à l'interface liquide-liquide où ils échangent de la matière par un processus de diffusion moléculaire non stationnaire (2^{ème} loi de Fick), avant de se fendre dans le cœur de la phase, supposé de dimension infinie (profondeur de la pénétration).

Pour accéder au flux moyen de matière transférée, il est nécessaire de connaître le type d'écoulement des éléments fluides au voisinage de l'interface. A cet effet deux cas limites peuvent être envisagés :

Renouvellement régulier de l'interface (Modèle de Higbie, [5])

L'écoulement des éléments fluides au voisinage de l'interface est « piston » : le temps de séjour à l'interface des éléments fluides est identique et constant. L'intégration des relations de bilan conduit à l'expression du coefficient moyen de transfert :

$$E_m = 2 \sqrt{\frac{D_{AB}}{\Pi \tau}} \quad (I-5)$$

où τ est le temps de séjour (identique) des éléments fluides à l'interface, directement lié à l'hydrodynamique dans le cœur de la phase.

Ce formalisme est souvent rencontré dans la littérature sous le nom de « Modèle de la pénétration de Higbie ».

Renouvellement aléatoire de l'interface (Modèle de Danckwerts, 1951, [5^{bis}])

Le renouvellement de l'interface se fait de façon tout à fait aléatoire : il s'agit de l'autre cas limite d'un écoulement « parfaitement agité ». La même procédure conduit à l'expression du coefficient moyen de transfert :

$$E_m = \sqrt{D_{AB} \cdot s} \quad (I-6)$$

où s est le taux (constant) de renouvellement de l'interface, directement lié à l'hydrodynamique dans le cœur de la phase.

Ce formalisme est souvent rencontré dans la littérature sous le nom de « Modèle du renouvellement de l'interface de Danckwerts ».

III.4.2.2.c CONCLUSION

Les trois modélisations conduisent à des expressions du coefficient moyen de transfert comportant de manière séparée l'influence de la physico-chimie du système d'un côté (D_{AB}), et de l'hydrodynamique de l'autre (δ , τ ou s). Toutefois, la dépendance par rapport à la physico-chimie du système diffère de façon significative :

$$E_m \propto (D_{AB})^n \text{ avec } n = 1 \text{ ou } \frac{1}{2}$$

En réalité, la valeur expérimentale de la puissance n est comprise entre ces deux valeurs limites ($n_{\text{exp}} \cong 0,7$) : c'est dire les limites de ces deux modélisations. Pour y remédier, Dobbins (6) a proposé un modèle synthétique, en considérant une profondeur de pénétration finie. Si le modèle « synthétique » de Dobbins a le mérite de couvrir les deux cas limites précédemment évoqués, il n'en reste pas moins qu'il souffre de son caractère numérique (et non physique) et de la lourdeur mathématique de son formalisme.

Ainsi, à défaut d'un modèle universel, on se contente souvent du modèle simplifié de la couche limite, autrement plus simple d'un point de vue mathématique. Ce choix est d'autant plus justifié que cette modélisation permet de prédire de façon très satisfaisante, ne serait-ce d'un point de vue qualitatif, les phénomènes les plus pertinents.

III.4.3. TRANSFERTS ENTRE DEUX PHASES

A la lumière de la conclusion précédente, on adoptera le modèle de la « Couche limite » de par sa simplicité. Jusqu'à preuve du contraire, on supposera en plus que le transfert à l'interface est infiniment rapide (équilibre à l'interface).

III.4.3.1. APPROCHES CLASSIQUES

Deux approches peuvent être adoptées pour établir l'expression du flux de transfert ϕ , en appelant D le coefficient de distribution du soluté M (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Résumé des expressions du flux de transfert de M .

	Approche interfaciale	Approche globale
Phase aqueuse	$\phi = k_A (x - x_i)$ (I-11)	$\phi = k_A^g (x - x^*)$ (I-12)
Phase organique	$\phi = k_S (y_i - y)$ (I-13)	$\phi = k_S^g (y^* - y)$ (I-14)
Hypothèse (équilibre à l'interface)	$y_i = D_{\text{éq}} x_i$	
Définitions		$y^* = D_{\text{éq}} x$ $y = D_{\text{éq}} x^*$

Si l'on se place du point de vue global, l'expression du flux (I-14) s'écrit :

$$\phi = k_S^g (y^* - y) = k_S^g (Dx - Dx^*) = D k_S^g (x - x^*) = k_A^g (x - x^*)$$

On obtient la « relation d'équivalence des deux résistances globales » au transfert :

$$k_A^g = D \cdot k_S^g \quad (\text{I-15})$$

De l'expression (I-14), on peut aussi écrire :

$$\frac{\phi}{k_S^g} = y^* - y = y^* - y_i + y_i - y$$

Soit, en utilisant les expressions (I-13) et (I-14) :

$$\frac{\phi}{k_S^g} = Dx - Dx_i + \frac{\phi}{k_S} = D(x - x_i) + \frac{\phi}{k_S} = \frac{D\phi}{k_A} + \frac{\phi}{k_S}$$

Après simplification, on obtient la « relation d'additivité des résistances » suivante :

$$\frac{1}{k_A^g} = \frac{1}{k_A} + \frac{1}{Dk_S} \quad (\text{I-16})$$

Les deux relations (I-15) et (I-16) traduisent la correspondance entre les deux approches du même phénomène.

Deux cas limites peuvent être envisagés :

- **1^{er} cas** : $k_A \gg D \cdot k_S$
On obtient après simplification : $k_A^g \approx k_A$ et $k_S^g \approx k_A / D$
Les coefficients globaux de transfert ne dépendent que du coefficient individuel relatif à la phase aqueuse : la résistance au transfert est essentiellement localisée dans la phase aqueuse; on dit également que la phase aqueuse contrôle le transfert.
- **2^{ème} cas** : $k_A \ll D \cdot k_S$
Après simplification, il vient : $k_S^g \approx k_S$ et $k_A^g \approx D \cdot k_S$
Les coefficients globaux de transfert ne dépendent que du coefficient individuel relatif à la phase organique : la phase organique contrôle donc le transfert.

Comme les coefficients individuels de transfert sont en règle générale du même ordre de grandeur, la distinction entre les deux cas se fait essentiellement par les valeurs du coefficient de distribution D : 1^{er} cas ($D \ll 1$) et 2^{ème} cas ($D \gg 1$).

III.4.3.2. AUTRE APPROCHE

Par ailleurs, un autre formalisme du flux de transfert est également mentionné dans la littérature, en particulier dans le cas du transfert gaz-liquide, et qui se révèle particulièrement utile dans le cas où la limitation du transfert est essentiellement chimique. A cet effet, le flux de matière transférée pourrait s'écrire :

$$\Phi = k_g \cdot (x - x_{eq})$$

où k_g est le coefficient global de transfert, que nous qualifierons de « brut », associé à la phase aqueuse. De la même manière, on pourrait également introduire un coefficient global « brut » de transfert associé à la phase organique.

Pour établir la relation entre k_g et les coefficients classiques de transfert, on introduit le bilan matière sur le soluté transféré :

$$A \cdot x + S \cdot y = A \cdot x_{eq} + S \cdot y_{eq}$$

Comme, par définition : $y_{eq} = D \cdot x_{eq}$ et $y = D \cdot x^*$

On obtient : $(x - x^*) = (1 + 1/\epsilon) \cdot (x - x_{eq})$

où est le coefficient d'extraction défini par : $\epsilon = S D / A$

Il vient enfin : $k_g = (1 + 1/\epsilon) \cdot k_A^g$

Afin de donner une signification physique à ces coefficients de transfert, on se place dans le cas où le processus de transfert est contrôlé par une réaction chimique interfaciale, réversible et du premier ordre ; la vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$r = \bar{k} \cdot x - \bar{k} \cdot y$$

A l'équilibre :

$$0 = \bar{k} \cdot x_{\text{eq}} - \bar{k} \cdot y_{\text{eq}}$$

Comme :

$$D = y_{\text{eq}}/x_{\text{eq}} = \bar{k}/\bar{k}$$

En tenant compte du bilan matière, il vient :

$$r = \bar{k} \cdot (1 + 1/\varepsilon) \cdot (x - x_{\text{eq}}) = k_{\text{cin}} \cdot (x - x_{\text{eq}})$$

Dans ce cas, le coefficient de transfert global brut k_g s'identifie à la constante cinétique globale k_{cin} et le coefficient global de transfert relatif à la phase aqueuse k_A^g à la constante de vitesse de la réaction directe \bar{k} :

$$k_g = k_{\text{cin}} \quad \text{et} \quad k_A^g = \bar{k}$$

III.4.4. MODELISATION CINETIQUE DU TRANSFERT

Le bilan de transfert du soluté entre les instants t et $(t+dt)$ à travers la phase aqueuse s'écrit :

$$-A dx = k_A^g (x - x^*) \Omega dt$$

avec : $x^* = \frac{y}{D}$

La concentration du soluté en phase organique y est donnée par l'équation de bilan global :

$$y = \frac{A}{S} (x_0 - x)$$

Il vient, en introduisant le facteur d'extraction $\varepsilon = \frac{SD}{A}$:

$$-A dx = \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon} E_A^g \Omega \left[x - \frac{x_0}{\varepsilon + 1} \right] dt$$

Après séparation des variables, on peut écrire :

$$\frac{dx}{x - \frac{x_0}{\varepsilon + 1}} = -\alpha dt \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon} \frac{\Omega k_A^g}{A} \quad (\text{I-17})$$

L'intégration entre 0 et t de l'équation précédente donne l'expression suivante :

$$\ln\left(\frac{x - \frac{x_0}{\varepsilon + 1}}{x_0 - \frac{x_0}{\varepsilon + 1}}\right) = -\alpha t \quad (\text{I-18})$$

L'équation intégrée prend une forme plus simple en introduisant les concentrations à l'équilibre x_∞ et y_∞ . Ces dernières sont reliées entre elles par les équations bilan et d'équilibre suivantes :

$$A x_0 = A x_\infty + S y_\infty \quad \text{et} \quad D = \frac{y_\infty}{x_\infty}$$

Il vient :

$$x_\infty = \frac{A x_0}{A + S D} = \frac{x_0}{1 + \frac{S D}{A}} = \frac{x_0}{1 + \varepsilon}$$

L'équation du modèle cinétique devient :

$$\ln\left(\frac{x - x_\infty}{x_0 - x_\infty}\right) = -\alpha t \quad (\text{I-19})$$

Il est d'usage de ramener l'aire interfaciale Ω à l'unité de volume total des deux phases (A+S) : on parle alors de l'aire interfaciale spécifique a , définie par : $a = \Omega / (A+S)$. Le produit $a k_A^g$ est appelé « coefficient volumique » de transfert et a la dimension d'une fréquence (s^{-1}).

Les possibilités d'extraction du nickel(II) ont fait l'objet dans le passé de plusieurs études importantes. Nous les avons abordées en tenant compte des critères suivants :

- Permettre l'extraction la plus complète possible, et cela dès les pH très faibles.
- Être réversible, ce qui permet une dés extraction sans destruction du système extractif, donc le recyclage du ou des extractants.
- Favoriser la rapidité d'extraction pour minimiser le temps de contact.

Compte tenu du métal à extraire, toutes ces conditions sont parfois difficiles à obtenir simultanément.

L'étude bibliographique va permettre de distinguer deux grandes classes de système d'extraction : une première ne comprenant qu'un seul extractant (système simple) et une deuxième au sein de laquelle plusieurs extractants sont associés afin d'obtenir un synergisme et/ou une catalyse de transfert de phase.

IV. Système à un extractant

Plusieurs types de molécules sont susceptibles d'extraire le nickel(II). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'extraction s'effectue soit par formation de paires d'ions, par solvataion, soit par chélation. Ces schémas d'extraction ne sont toutefois pas exclusifs puisqu'ils peuvent coexister ; ainsi il n'est pas rare de rencontrer un extractant agissant à la fois comme chélatant et solvant dans un même procédé. Dans tous les cas, on peut toujours différencier les extractants en fonction du type de groupements mis en jeu dans la liaison avec le métal. Ainsi, selon la nature de l'atome mis en jeu dans la liaison métal-extractant (atome d'azote, d'oxygène ou un autre type d'atome donneur), la liaison sera plus ou moins forte, plus ou moins stable. Ceci aura alors une influence sur l'extraction. Cependant, d'autres paramètres influencent l'extraction : nous verrons que la structure générale de l'extractant est, elle aussi, très importante.

Nous nous sommes donc efforcés de recenser ici les composés susceptibles de convenir. Nous les avons différenciés en fonction de leur(s) groupement(s) fonctionnel(s) et réactionnel(s).

IV.1. COMPOSES AZOTES

Dans cette catégorie sont regroupées toutes les espèces contenant au moins un atome d'azote au niveau du site réactionnel de l'extractant.

Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cela est dû au pKa relativement élevé des systèmes azotés. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal à extraire. Dans ce groupe, on trouve essentiellement les hydroxyoximes, les acides hydroxamiques, les oximes, les quinolinols et les pyrazols.

IV.1.1. EXTRACTION PAR DES HYDROXYOXIMES

Les hydroxyoximes ont la particularité de regrouper en leur sein une partie oximique et une partie alcoolique, leur conférant à la fois la possibilité d’agir en tant qu’agent chélatant (liaison O-métal) et solvatant (liaison O-métal et N-métal). De par leur structure, les hydroxyoximes sont susceptibles de former des agrégations dans des solvants généralement peu polaires. C'est notamment le cas de la LIX 63 [8] ou de la LIX 84-I [9]. Nous aborderons également les résultats obtenus avec la LIX 860, la p50 et la LIX 1104.

Elles peuvent exister sous la forme de deux isomères syn et anti :

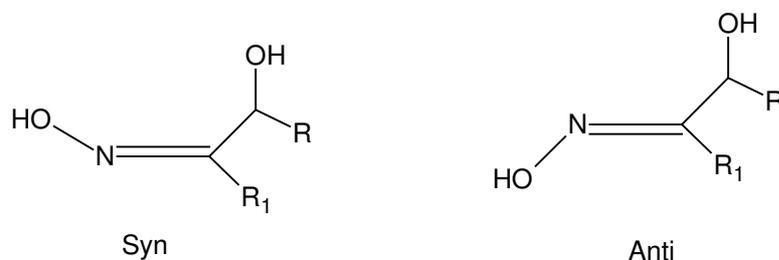


Figure I-3 : Isomère syn et anti d’une hydroxyoxime. Avec $R > R_1$ et R ou R_1 et un groupement hydroxyle.

IV.1.1.1. LIX 63

La figure I-4 présente la formule semi-développée de la LIX 63 :

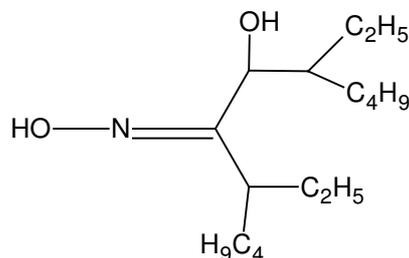


Figure I-4 : Formule semi-développée de la LIX 63.

Le groupement alcoolique de la LIX 63 a un pKa de 10,9 [10].

Sato et coll. [11] ont étudié l'extraction du nickel ($0,16 \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution d'acide chlorhydrique contenant aussi du cuivre et du cobalt par cette α -hydroxyoxime ($0,32 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le kérosène.

Pour le nickel(II), le cuivre(II) et le cobalt(II), l'extraction est maximale pour un pH de 5 environ. Le cuivre est mieux extrait que le nickel, lui-même mieux extrait que le cobalt ($\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution des métaux covalents Cu, Ni, Co augmente lorsque la concentration de l'acide hydrochlorique augmente, cela jusqu'à des concentrations de 4 à 5 mol.L^{-1} . Cela suggère que la concentration des ions chlorure est un des facteurs contrôlant l'extraction en milieu très acide. Les auteurs ont alors établi différents mécanismes selon l'acidité faible ou forte de la phase aqueuse :

1) Solution faiblement acide (pH > 1)

L'extraction est attribuée à un mécanisme de chélation similaire à un échange cationique, où $\overline{\text{H}_2\text{Ox}}$ représente l'hydroxyoxime :



La stœchiométrie des complexes extraits est respectivement, pour le cobalt, le nickel et le cuivre : $\text{Co}(\text{AOx})_2$, $\text{Ni}(\text{HOx})_2 \cdot \text{H}_2\text{Ox}$, $\text{Cu}(\text{HOx})_2$.

Le mécanisme d'extraction du nickel(II) est donc le suivant :

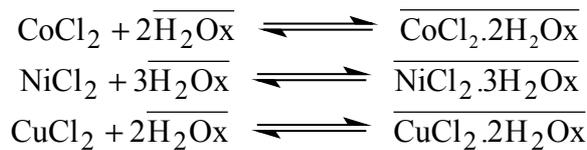


Dans ce cas, la concentration des ions chlorure n'influe pas sur l'extraction.

2) Solution acide (pH < 1)

- Pour une concentration de l'extractant fixée ($0,32 \text{ mol.L}^{-1}$), le rapport de concentration $\frac{\text{Métal}}{\text{Chlorure}}$ en phase organique tend vers $\frac{1}{2}$. Il y a donc coextraction d'ions chlorure.

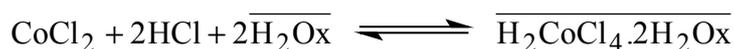
L'extraction des métaux divalents de la phase aqueuse pour $[\text{HCl}] > 1 \text{ mol.L}^{-1}$ suit les mécanismes ci-dessous :



- De plus, lorsque la variation du rapport molaire $\frac{[\text{LIX63}]}{[\text{Cl}^-]}$ dans la phase organique est étudiée en fonction de la concentration initiale d'acide chlorhydrique, on observe que ce rapport diminue quand l'acidité augmente et approche la valeur limite de 1 pour $[\text{Cl}^-] = 6 \text{ mol.L}^{-1}$. Il se forme alors le complexe $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{Ox}$:



Ceci implique l'extraction d'espèces plus riches en chlorure pour le cobalt :



L'analyse IR des complexes extraits ($[\text{LIX 63}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 2 \text{ et } 9 \text{ mol.L}^{-1}$) pour tous les métaux, suggère que les espèces formées en phase organique possèdent une structure dans laquelle un groupement oxime est coordonné au métal par un atome d'oxygène et d'azote.

Le complexe du cuivre a une structure plane carrée.

Le nickel ($[\text{Cl}^-] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{LIX 63}] = 0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le kérosène) quant à lui, a une symétrie octaédrique.

Enfin, le cobalt est à la fois présent sous les formes octaédriques ($[Cl] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[LIX\ 63] = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) et tétraédrique ($[Cl] = 8 \text{ mol.L}^{-1}$).

Des études cinétiques ont également été réalisées avec la LIX 63.

Preston [12], dans le cadre de l'extraction du cuivre(II) par des α -hydroxyoximes, a ainsi montré qu'il n'existe pas de corrélation direct entre la basicité de l'hydroxyoxime et la vitesse d'extraction.

Sperline et Freiser [10] ont pour leur part, montré que la vitesse d'extraction du nickel pouvait être écrite comme suit : $r = k_n [Ni^{2+}] [H_2Ox] + (k_a K_{DR} / K_a) [Ni^{2+}] [H^+]^{-1} [H_2Ox]$ où k_n , K_{DR} et K_a sont des constantes d'équilibres relatives à la réaction d'extraction du nickel(II).

Bien que la LIX 63 permette l'extraction du nickel(II) d'un milieu relativement acide, l'extraction est beaucoup trop lente.

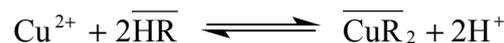
De plus, elle ne permet aucune séparation du cobalt, du nickel et du cuivre.

IV.1.1.2. LIX 84-I

Il est tout d'abord important de noter que la 2-hydroxy-5-t-nonyl acétophénone oxime (LIX 84) forme des dimères dans des solvants non polaires tel que le tétradécane [9]. L'étude thermodynamique devra en tenir compte.

Parija et coll. [13,14] ont trouvé qu'en milieu sulfate d'ammonium ($23,6 \text{ kg.m}^{-3}$), le nickel(II) ($20,5 \text{ kg.m}^{-3}$) pouvait être extrait par la LIX 84-I (40 % en vol.) dans le kérosène, cela pour des pH neutres ou basiques ($pH_{1/2}=7,3$). Le complexe formé n'est pas très stable, ce qui facilite la dés extraction. Cette dernière est réalisée avec une solution d'acide sulfurique de concentration supérieure à 100 kg.m^{-3} . Un étage est suffisant pour obtenir une dés extraction totale du nickel(II).

En milieu acide, Hu et coll. [15] ont montré que le cuivre était extrait suivant la réaction suivante :



La LIX 84-I est un bon extractant du nickel(II) mais présente le gros inconvénient d'extraire uniquement à partir de milieux basiques. De plus, Hu et coll. [15] ont montré qu'en présence de sulfate d'ammonium, NH_4^+ était extrait par la LIX 84. La dés extraction de l'ion ammonium s'effectue simultanément avec celle du nickel(II). Cette co-extraction peut présenter des problèmes puisqu'elle entraîne, pour les plus fortes concentrations de NH_4^+ , une baisse de l'extraction du métal.

IV.1.1.3. LIX 860

La formule semi-développée de la LIX 860 (HDSO) ou encore dodécylsalicylaldoxime est représentée figure I-5 :

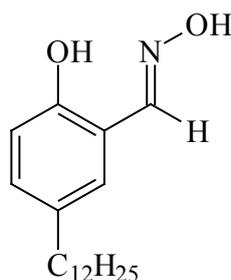
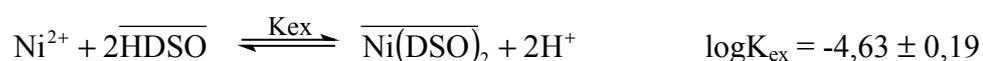
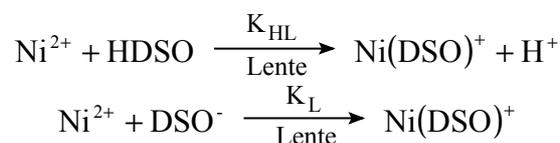


Figure I-5 : HDSO ou LIX 860 (pKa = 8,85)

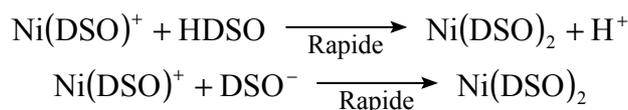
Chen et coll. [16] ont montré que l'extraction du nickel(II) par la LIX 860 (0,02 mol.L⁻¹) dans l'hexane s'effectue à des pH supérieurs à 5, suivant la réaction :



Pour une vitesse d'agitation de 2500 à 5000 tr.mn⁻¹, une concentration de nickel et de LIX respectivement de 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ et 0,02 mol.L⁻¹, la constante de vitesse de formation du complexe Ni(DSO)₂ est une fonction linéaire de l'aire interfaciale et du pH de la phase aqueuse. Ces observations peuvent être expliquées par la réaction de complexation du nickel(II) par HDSO et/ou DSO⁻ dans la phase aqueuse et à l'interface. Cette réaction constitue l'étape limitante de l'extraction :



Le complexe Ni(DSO)₂ est, quant à lui, formé par la complexation rapide de Ni(DSO)⁺ par HDSO et DSO⁻ :



La dissociation de Ni(DSO)₂ en phase aqueuse est insignifiante dans la zone de pH où s'effectue la complexation du nickel(II) par l'extractant.

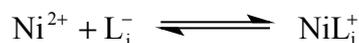
Les auteurs ont montré qu'il n'était pas simple de corrélérer l'activité interfaciale avec la réactivité des extractants. En effet, l'activité interfaciale est une fonction complexe de plusieurs paramètres comme la polarité de l'interface, la nature des phases organiques, les propriétés des molécules extractantes (équilibre céto-énolique, équilibre zwitterionique), la dimérisation en phase organique, etc.

Comme dans le cas de la LIX 84-I, le pH d'extraction relativement élevé limite l'utilisation de cet extractant aux milieux basiques. La LIX 860 n'est donc pas viable pour les milieux acides.

IV.1.1.4. P50

La P50 est une hydroxyoxime dont la substance active est la 5-nonylsalicylaldoxime. Watarai et coll. [17] ont étudié l'extraction du nickel(II) d'une solution aqueuse d'acétate de potassium (pH=4,75), à l'aide de cette hydroxyoxime diluée dans l'heptane.

Après dissociation de l'extractant : $\overline{\text{HL}} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$, le mécanisme cinétique fait intervenir une réaction interfaciale :



Puis le nickel(II) est extrait en phase organique sous la forme $\text{Ni}(\text{L})_2$.

Le facteur principal gouvernant le taux d'extraction est l'adsorption à l'interface de la forme neutre de l'extractant. L'extraction est alors contrôlée par un mécanisme en phase organique.

Cependant, pour 10 % de P50 et une concentration de $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ de nickel(II), le pH d'extraction est très supérieur à 4. Ceci rend inutilisable cet extractant en milieu acide.

IV.1.1.5. LIX 1104

La LIX 1104 est un extractant, qui n'est pas tout à fait une hydroxyoxime, mais qui, de par sa structure, s'en rapproche. En effet, elle fait partie de la famille des acides hydroxamiques, dont seule la formule générale présentée Figure I-6 :

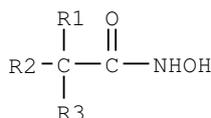
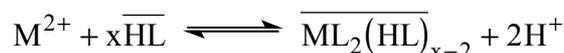


Figure I-6 : Formule semi-développée de la LIX 1104.

Tait et coll. [18] ont étudié l'extraction des métaux ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II) en présence de sulfate de sodium ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) par la LIX 1104 ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le toluène.

Leur étude a mis en évidence que seuls le fer(III) et le cuivre(II) sont extraits à de faibles pH ($\text{pH}_{1/2}(\text{Fe}^{\text{III}}) < 0$ et $\text{pH}_{1/2}(\text{Cu}) = 2,3$). Tous les autres métaux sont extraits pour des $\text{pH}_{1/2}$ supérieurs ou égaux à 5. Ainsi, pour le nickel, $\text{pH}_{1/2} = 5,5$. Seule la séparation du cuivre et du fer(III) des autres métaux est alors possible avec cet extractant.

L'extraction des ions métalliques peut être décrite par la réaction générale suivante :



Avec $\text{HL} = \text{LIX 1104}$

Ces auteurs ont déterminé, pour chacun des métaux, le type de complexe extrait. Ils ont trouvé des complexes de stœchiométrie ML_2 pour le manganèse, le cobalt, le zinc et le cadmium et $\text{ML}_2(\text{HL})$ pour le nickel et le cuivre.

D'autres auteurs [19] ont aussi déterminé l'existence des complexes suivants : CuL_2 ; CoL_2 ; et $\text{NiL}_2(\text{HL})$ lors de l'extraction des mêmes métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

Malgré la possibilité de séparer le cuivre du nickel, le pH d'extraction est trop élevé

pour que l'on envisage l'utilisation de cet extractant pour l'extraction du nickel(II) de milieux acides.

IV.1.1.5.a CONCLUSION

Les hydroxyoximes sont dans la plupart des cas susceptibles d'extraire le nickel(II). Elles opèrent souvent à travers un échange cationique. Cet échange cationique d'un ou plusieurs protons nécessite que l'extractant soit suffisamment acide. Dans le cas contraire, le pH doit être relativement élevé si l'on veut obtenir la perte du proton de la fonction alcoolique. Or, aucun des extractants relevé dans la bibliographie n'a un pKa suffisamment faible pour permettre l'extraction par échange cationique du nickel en milieu acide. Seule la LIX 63 permet une extraction à partir de milieux acides, grâce à la formation d'un complexe neutre du nickel avec les ions chlorure. Elle joue alors simplement un rôle d'agent solvatant. Cependant, cette extraction est beaucoup trop lente pour que l'utilisation de la LIX 63 puisse être envisagée.

IV.1.2. EXTRACTION PAR DES OXIMES

Tout comme les hydroxyoximes, les oximes (aldoximes et cétoximes), composés de type $R(H)C=NOH$, peuvent exister sous deux formes : les isomère syn et anti (figure I-7).



Figure I-7 : Isomères Syn et Anti de l'oxime.

A l'état solide, l'aldoxime est généralement sous forme anti [20]. Après dissolution dans un solvant organique, elle subit une syn-isomérisation. Or seul l'isomère anti est actif lors de l'extraction de métaux non ferreux [21]. En effet, pour des raisons d'encombrement stérique entre le groupement hydroxyle et alkyl, l'isomère syn est inactif. Toutefois, il faut remarquer que Preston [22] a tout de même obtenu un effet de synergisme lors de l'extraction du nickel par un mélange de syn-benzaldoxime et d'acide carboxylique. L'affirmation par certains auteurs que seule la forme anti est susceptible d'extraire, est donc à mesurer en fonction de chaque oxime considérée.

Afin d'obtenir des informations sur l'isomère responsable de l'extraction des métaux, Bezrukova et coll. [23] ont utilisé l'analyse par RMN. Cependant, cette étude est impossible lors de l'extraction du nickel(II), du cuivre(II) et du cobalt(II) par une aldoxime. En effet, ces métaux sont paramagnétiques lorsqu'ils sont complexés par ce composé en milieu chlorhydrique. Pour contourner ce problème, ces mêmes auteurs ont utilisé un système d'extractant composé d'heptanaloxime et de nitrate d'argent ($AgNO_3$). En effet, $AgNO_3$ est diamagnétique. La 1H -RMN permet alors d'obtenir la constante de syn-anti-isomérisation K_{S-A} , qui a pour expression :

$$K_{S-A} = \frac{b_A}{b_S}$$

avec b_S : Syn aldoxime et b_A : Anti aldoxime.

Bezrukova et coll. [23] ont alors déterminé la demi-période ($T_{1/2}$) de transformation de l'isomère anti en isomère syn de l'aldoxime en fonction des propriétés solvatantes du solvant (E_T) et de la concentration initiale de l'oxime (tableau I-3). Ils ont ainsi montré que moins le solvant utilisé est solvatant et plus la concentration d'aldoxime est faible, plus la syn-anti-isomérisation devient négligeable. En effet dans ce cas, $T_{1/2}$ devient très grand (tableau I-3).

Tableau I-3 : Temps de demi-période de la syn-anti-isomérisation de l'aldoxime (heptanaloxime) en fonction du solvant et de la concentration de l'oxime.

* Valeur de E_T issu de Reichardt Ch. [24]

Concentration de HOx (mol.L ⁻¹)	Solvant	E_T (kcal/M)	$T_{1/2}$
0,1	n-decane*	30,9	72 heures
0,1	CCl ₄	32,5	23 ± 1 heures
0,5	CCl ₄	32,5	15 heures
0,1	Acide caprylique*	51,2	30 minutes
1,5	Acide caprylique*	51,2	10 minutes

L'extraction des métaux de transition par les oximes est essentiellement réalisée en milieu chlorure. Les ions chlorure jouent le rôle de ligands et permettent alors de former un complexe neutre extractible en milieu acide.

Inoue et coll. [25] ont étudié l'extraction de différents métaux et particulièrement du cuivre(II) en milieu chlorure ou bromure par la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Cette dernière permet d'extraire ce métal d'un milieu acide ($[HCl] > 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente puisqu'il faut entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre.



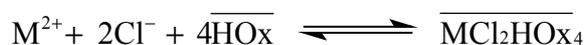
où HOx représente l'oxime.

Ce milieu fortement acide permet aussi d'extraire le nickel, mais dans des proportions moindres. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'acide soit supérieure à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Une séparation cuivre(II)-nickel(II) est alors envisageable puisque, pour une concentration de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide, on extrait 50 % du cuivre et 0 % de nickel(II).

L'augmentation de l'acidité implique une augmentation de la concentration des ions halogénés et favorise ainsi l'extraction. Toutefois pour de très fortes concentrations d'acide, le pourcentage d'extraction chute fortement et cela, quel que soit le métal. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'apparition de complexes non extractibles du type : $CuCl_3^-$ et $CuCl_4^{2-}$. Cependant, une décroissance aussi forte laisse supposer qu'il s'agit plutôt d'une destruction de l'extractant dû à une trop forte acidité ($[H^+] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce phénomène a d'ailleurs été constaté par Redden et coll. [26] avec la 2-éthylhexanal oxime. Cette dernière se dégrade en milieu extrêmement acide pour former l'aldéhyde correspondant : $RHC=O$. Cependant, en présence d'une solution de sel d'hydroxylamine ($NH_2OH.HCl-Na_2CO_3$), l'aldéhyde réagit suivant la réaction ci-dessous et il est possible de reformer l'oxime dégradée :

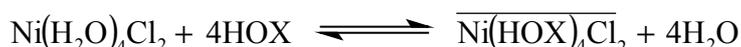


Pour leur part, Bezrukova et coll. [27,23], ainsi que Redden et coll. [26] ont montré qu'en milieu chlorhydrique les complexes NiCl_2 , CuCl_2 et CoCl_2 étaient extraits par l'heptanal oxime, la nonal oxime, la 2-méthyldecaloxime et la décyl oxime dans le toluène, suivant la réaction :



La cinétique de cette réaction est relativement lente, puisque le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est supérieur à une heure.

Cote et coll. [28] confirment ce mécanisme réactionnel général. Ils ont montré que l'extraction du nickel(II) en milieu chlorure par la décanal oxime s'effectuait suivant la réaction :



La différence des résultats concernant la stœchiométrie du complexe extrait entre Inoue [25] ($\text{Cu}(\text{Hoxime})_2\text{X}_2$) et Bezrukova ($\overline{\text{MCl}_2\text{HOX}_4}$) [27] provient sûrement du fait qu'Inoue n'a pas tenu compte de la possibilité d'agrégation de l'oxime et en particulier de la formation de dimères et trimères.

Bezrukova et coll. [27] se sont aussi intéressés aux solvants pouvant améliorer l'extraction. Ils ont ainsi conclu que lorsque les propriétés solvatantes (E_T) du solvant augmentaient lorsque la constante apparente d'extraction du métal diminuait, (tableau I-4). En effet, lors de l'extraction de CuCl_2 et CoCl_2 par l'heptanaloxime, les auteurs constatent une inversion de la valeur de la constante de formation des complexes $\overline{\text{K}_m}$ en passant du chloroforme au toluène. Ce phénomène n'a pas été expliqué.

Tableau I-4 : Constante apparente de formation des complexes chlorés du nickel, du cuivre et du cobalt en fonction des propriétés solvatantes des différents solvants utilisés.

Solvant	E_T (kcal.mol ⁻¹)	$\text{Log}(\overline{\text{K}_m})$		
		NiCl_2	CuCl_2	CoCl_2
CCl4	32,5	$7,39 \pm 0,20$	$8,63 \pm 0,06$	$5,57 \pm 0,07$
Toluène	33,9	$5,06 \pm 0,08$	$6,76 \pm 0,05$	$3,55 \pm 0,11$
Chloroforme	39,1	$4,74 \pm 0,06$	$7,06 \pm 0,05$	$3,61 \pm 0,06$
1,2-dichloroethane	41,9	$4,13 \pm 0,02$	$6,06 \pm 0,10$	$1,99 \pm 0,06$

Il est intéressant de noter que les auteurs ont trouvé une relation linéaire entre le paramètre de solvation (E_T) et le logarithme de la constante d'extraction $\overline{\text{K}_m}$ dans le cas de solvants hydrochlorés :

$$\begin{aligned} \text{Pour NiCl}_2 \Rightarrow & \quad \text{Log}(\overline{\text{K}_m}) = 17,5 - 0,32 E_T & \quad r = -0,992 \\ \text{Pour CuCl}_2 \Rightarrow & \quad \text{Log}(\overline{\text{K}_m}) = 18,3 - 0,29 E_T & \quad r = -0,995 \\ \text{Pour NiCl}_2 \Rightarrow & \quad \text{Log}(\overline{\text{K}_m}) = 19,8 - 0,22 E_T & \quad r = -0,985 \end{aligned}$$

Ainsi, cette dernière équation permet d'estimer la constante d'extraction K_m du nickel par l'heptanaloxime.

IV.1.2.1. CONCLUSION

Nous venons de voir que contrairement aux hydroxyoximes, les oximes permettent l'extraction du nickel en milieu fortement acide ($< 8 \text{ mol.L}^{-1}$). Le mécanisme général de cette extraction fait intervenir un ion halogéné (chlorure ou bromure) permettant de former un complexe neutre susceptible d'être solvato et extrait par l'oxime. Cependant, la cinétique d'extraction avec les oximes est relativement lente puisque le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de l'ordre de plusieurs heures.

IV.1.3. EXTRACTION PAR DES QUINOLINOLS

Les quinolinols sont des composés azotés dont la formule générale est illustrée figure I-8.

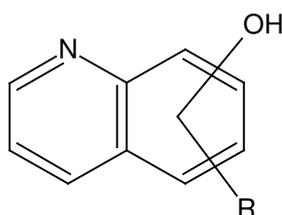


Figure I-8 : Formule générale des quinolinols

Dietz et coll. [29] se sont intéressés à la cinétique d'extraction du nickel dans une solution aqueuse à $\text{pH}=7$ avec des extractants de type 8-quinolinol (Ox) substitués par un groupement alkyle et/ou halogéné.

Tableau I-5 : Extractants et solvants associé pour l'extraction du nickel(II) [29].

Extractant	Solvant
8-quinolinol	Chloroforme
2-méthyl-8-quinolinol (2-Meox)	
5,7-dibromo-8-quinolinol (5,7-DiBrOx)	
5,7-dichloro-8-quinolinol (5,7-DiClOx)	Chloroforme
	Chlorobenzène
	Toluène
	Tétrachlorure de carbone
5-octyl-8-quinolinol (5-OcOx)	Chloroforme
	Tétrachlorure de carbone

Les auteurs ont proposé un schéma général de réaction lors de l'extraction du nickel(II) qui présente les voies d'extraction (figure I-9) suivantes :

- 1) Mécanisme interfacial
- 2) Mécanisme en phase aqueuse
- 3) Mécanisme en phase aqueuse et à l'interface

L'importance de ces trois mécanismes est fonction de la distribution du ligand entre les phases aqueuse et organique. Généralement, pour un ligand soluble dans l'eau, une réaction en phase aqueuse des formes neutre et anionique du ligand est observée, suivie d'une réaction à l'interface de l'espèce anionique. A titre d'exemple, on a décrit figure I-9 les mécanismes cinétiques d'extraction des quinolinols.

Phase organique

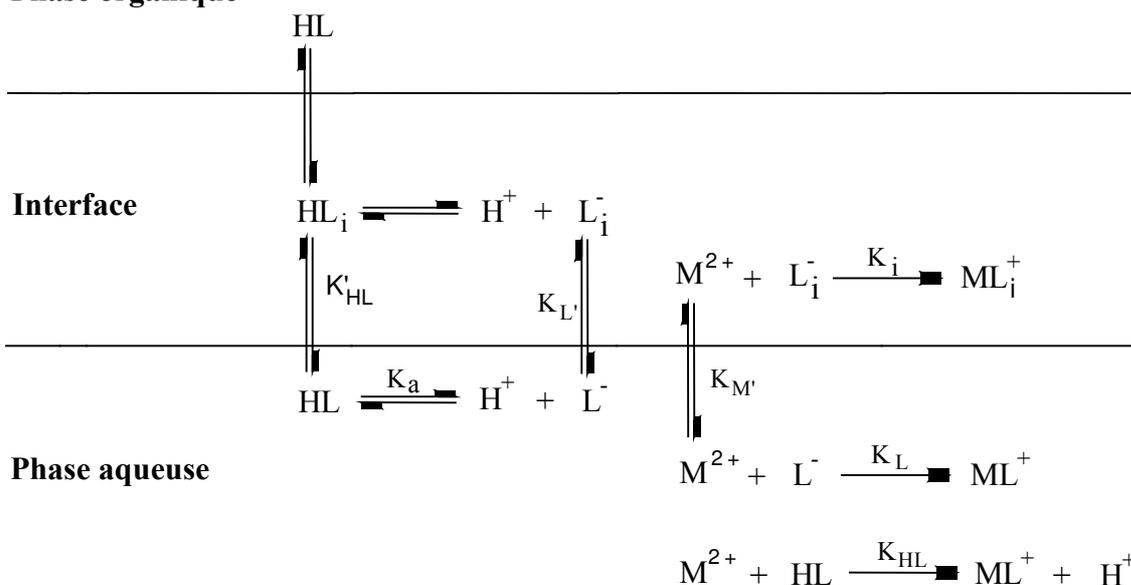


Figure I-9 : Schéma de réaction générale pour les 8-quinolinols.

Les auteurs ont montré que dans le cas de la 8-quinolinol, les substitués halogénés et alkyles avaient pour conséquence d'augmenter la constante de distribution du ligand neutre ainsi que l'activité interfaciale de l'anion associé. Impliquant ainsi des mécanismes d'extraction différents et donc dépendants de la constante de distribution du ligand.

Pour la 2-MeOx, l'augmentation de la constante de distribution par rapport à son homologue oxine (8-quinolinol) implique une augmentation de plus de deux fois de l'activité interfaciale du ligand anionique. Cette croissance de la constante de distribution est apparemment suffisante pour déplacer fortement la réaction à l'interface. Une réaction en phase aqueuse avec le ligand neutre est tout de même observée.

Pour la 5,7-DiClOx dans le tétrachlorure de carbone et le toluène, deux chemins réactionnels sont observés. Cependant l'activité interfaciale de l'extractant anionique L^- est insuffisante pour que le mécanisme d'extraction soit uniquement un mécanisme interfacial. L'absence de réaction en phase aqueuse du ligand neutre (HL) peut être expliquée par le fait que dans ces conditions expérimentales, les quantités d'extractant sous forme neutre (HL) et anionique (L^-) sont approximativement les mêmes. Or le ligand anionique réagit deux à trois fois plus rapidement que son homologue neutre.

Pour la 5,7-DiClOx dans le chlorobenzène, l'extraction est meilleure que dans le tétrachlorure de carbone et le toluène. Cette amélioration est accompagnée par une petite augmentation de l'activité interfaciale du ligand anionique (L^-). Cette augmentation est cependant insuffisante

pour limiter l'extraction de la forme anionique lors de la réaction interfaciale. Comme dans le toluène et le tétrachlorure de carbone, l'absence de réaction en phase aqueuse du ligand neutre est le résultat d'une réactivité plus importante de la forme anionique.

Par contre, lorsque la 5,7-DiClOx est dans le chloroforme une augmentation de la constante de distribution comparé à la 8-quinolinol est observée par rapport aux autres solvants et implique une importante augmentation de l'activité interfaciale de l'anion, si bien que son activité est supérieure à celle de la 2-MeOx dans le même solvant. On s'attend donc à ce que la réaction du ligand anionique ait lieu uniquement à l'interface. La constante de distribution est ici suffisamment grande pour que les réactions en phase aqueuse des autres formes du ligand soient exclues.

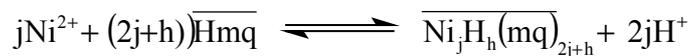
Ces mêmes considérations s'appliquent pour la 5,7-DiBrOx et la 5-OcOx dans le chloroforme, aussi bien qu'à la 5-OcOx dans le tétrachlorure de carbone comparée à ces même composés dans les autres solvants. Pour ces systèmes, la constante de distribution et l'activité interfaciale sont même plus importantes que pour la 5,7-DiClOx pour un même solvant.

En résumé, tous les mécanismes observés par Dietz et coll. peuvent être expliqués par un examen de la constante de distribution et l'activité interfaciale. Cependant, pour certains extractants tel le Kelex 100 (5-octyl-8-quinolinol), ce schéma ne fonctionne pas et d'autres facteurs doivent être déterminés afin de pouvoir expliquer le mécanisme d'extraction [30].

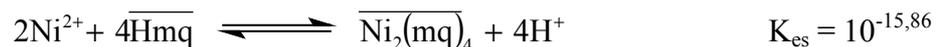
Enfin, les auteurs ont constaté que pour la 5,7-DiClOx, le taux d'extraction à l'interface pour l'extractant anionique est indépendant de la nature du solvant organique. La même observation est faite pour les systèmes comprenant la 5-OcOx. Ces résultats suggèrent que la région interfaciale est affectée de façon prépondérante par les caractéristiques de la phase aqueuse.

Yucki et coll. [31] ont quant à eux étudié l'extraction du nickel(II) avec la 2-méthyl-8-quinolinol (Hmq) dans le chloroforme à l'aide de méthodes radiochimiques. L'extraction du nickel(II) ($2 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) par cet extractant ($7,5 \cdot 10^{-3}$ à $4,8 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹) en milieu sulfate est réalisée à des pH compris entre 4,5 et 9. Quinze heures de contact sont nécessaires pour atteindre l'équilibre.

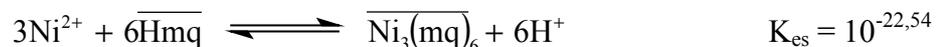
Les auteurs ont montré que le pH d'extraction du nickel est fonction de la concentration totale de ce dernier en phase aqueuse. Afin d'expliquer ce phénomène, ils ont postulé la présence d'espèces métalliques polynucléaires, extraites suivant la réaction générale :



Pour des concentrations totales de nickel en phase organique inférieures à $3,16 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, l'équation d'extraction est la suivante :

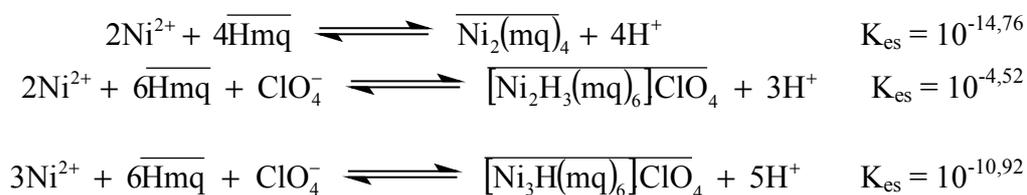


Lorsque la concentration totale de nickel est supérieure à $10^{-4,5}$ mol.L⁻¹, l'extraction fait intervenir des complexes polynucléaires à plus de deux atomes de métal.



En présence de perchlorate (ClO_4^-), l'extraction du nickel est totale pour des pH

proches de 6. Les complexes extraits ont un rapport stœchiométrique $\text{ClO}_4^-/\text{Ni}^{2+}$ de 3 pour de faibles concentrations d'extractant et 2 pour de fortes concentrations. En milieu perchlorate, les équations d'extraction du nickel sont les suivantes :



Pour $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, l'espèce $\overline{\text{Ni}_3(\text{mq})_6}$ est négligeable.

Dans le complexe $[\overline{\text{Ni}_2\text{H}_3(\text{mq})_6}]\overline{\text{ClO}_4}$ chacun des atomes de nickel est entouré par 3 ligands formant un octaèdre. Deux de ces octaèdres sont assemblés par 3 liaisons hydrogène.

Tondre et coll. [32] ont montré que l'extraction du nickel(II) par la 8-hydroxyquinoline (ou Kelex 100) est réalisée, suivant la composition de la phase aqueuse, dans une échelle de pH comprise entre 7,2 et 10. Le complexe extrait est du type NiK_2 (KH étant le Kelex 100).

Akira et coll. [33] ont, quant à eux, étudié le mécanisme cinétique de cette extraction. Ils ont montré que la cinétique était contrôlée par deux réactions interfaciales agissant en parallèle au début du processus.

IV.1.3.1. CONCLUSION

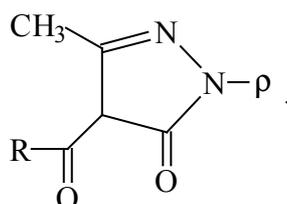
Les quinolinols extraient le nickel mais à des pH trop élevés et avec une cinétique beaucoup trop lente pour que l'on puisse espérer les utiliser seules.

Il est toutefois important de noter que lors de l'extraction du nickel par des quinolinols, le complexe extrait est ici un complexe polynucléaire. De plus, dans la plupart des cas, c'est un mécanisme interfacial qui contrôle la cinétique d'extraction.

IV.1.4. EXTRACTION PAR DES PYRAZOLONES

Bien que l'extraction par les pyrazolones ne soit pas très courante en extraction liquide-liquide, certains auteurs se sont intéressés à la synthèse de ce type de composé en espérant obtenir des résultats en milieu acide.

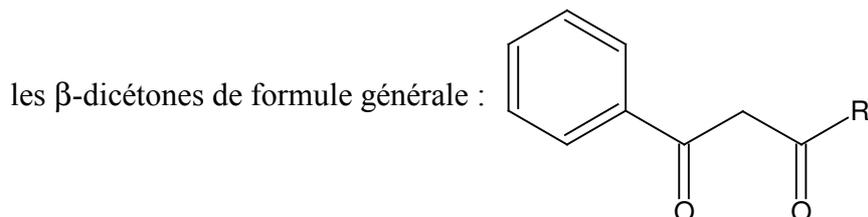
Ainsi, Mickler et coll. [34] se sont intéressés à l'extraction de métaux tels que le nickel(II) par la 4-acyl-5-pyrazolone, dont la formule développée générale est :



avec ρ groupement acyle.

Lorsque la concentration des ions métalliques varie de 10^{-5} à 10^{-4} mol.L⁻¹ pour une concentration de l'extractant de 10^{-3} à 10^{-2} mol.L⁻¹ dans le kérosène, les auteurs trouvent pour le nickel(II) un pH de demi-extraction de 6,70, lorsque l'extractant est la 4-stéaroyl-pyrazol-5-one ou la 4-2-éthylhexanoyl-pyrazol-5-one.

Mickler et coll. ont également montré que les pyrazolones pouvaient extraire quantitativement le cuivre(II), le zinc(II) et le cadmium(II) dans des milieux plus acides que



De plus, ils ont constaté que la longueur des chaînes alkyls greffés avaient une influence sur l'extraction, en faisant varier la solubilité de l'extractant et de son complexe métallique dans le kérosène. Le meilleur résultat est obtenu pour un nombre moyen d'atomes de carbone sur le substituant, de l'ordre de 6 à 8.

La composition de la phase aqueuse a également de l'influence. En effet, plus le complexe métallique formé avec le ligand de cette phase est stable, moins il est facile de l'extraire en phase organique. Ainsi le milieu chlorure semble, pour ce qui est du cuivre, être le milieu le plus favorable pour l'extraction de cet ion, au regard des milieux ammoniacque, tartrate et cyanhydrique. Ceci s'explique par la stabilité des complexes, qui évolue dans le sens : cyanure > tartrate > ammoniacque > chlorure. Nous pouvons présager la même chose concernant le nickel.

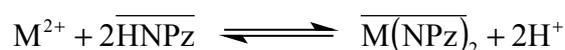
Ogwuegbu et coll. [35] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II) et du fer(III) ($0,02$ mol.L⁻¹) par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à $0,02$ mol.L⁻¹, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80 % de chloroforme et 20 % d'alcool benzylique.

L'extraction est effectuée en milieu sulfate dans une cellule agitée mécaniquement durant 1 heure. Les pH de demi-extraction obtenus par les auteurs, sont présentés dans le tableau I-6.

Tableau I-6 : pH de demi-extraction de différents ions métalliques ($0,02$ mol.L⁻¹) par la HNPz ($0,02$ mol.L⁻¹).

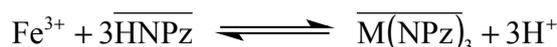
	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH _{1/2}	3,1	4,0	1,9	1,8

La réaction générale d'extraction est la suivante :



avec M : Ni(II), Co(II) et Cu(II).

Pour le fer(III) on a :



Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

Le fer(III), le cobalt(II) et le cuivre(II) sont quantitativement extraits par HNPz, quel que soit le diluant utilisé : chloroforme, benzène, toluène ou éthylacétate. L'extraction du nickel dans ces diluants est faible, même après une heure. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40 % du nickel est extrait. Cependant, un mélange de chloroforme (80 %) et d'alcool benzylique (20 %) permet d'extraire 100 % du nickel. La présence d'alcool benzylique crée donc un effet de synergisme permettant d'améliorer le taux d'extraction.

Les auteurs ont trouvé que ce synergisme est dû à la formation de complexes chélates entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel dihydraté $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le complexe $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas extrait, car les deux molécules d'eau semblent créer une barrière à l'extraction du complexe en phase organique.

L'équation générale de cette réaction d'extraction est la suivante :



avec BA : Alcool benzylique

Il est intéressant de noter que le diluant intervient dans l'extraction.

La dés extraction du nickel, du cobalt et du cuivre est réalisée par contact, volume à volume, avec une solution de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique, en moins de 5 minutes.

Pour le fer(III), 20 minutes sont nécessaires en présence de 3 mol.L^{-1} d'acide chlorhydrique.

IV.1.4.1. CONCLUSION

Malgré l'originalité de la structure des pyrazolones, associant à la fois des atomes d'azote et d'oxygène, les résultats concernant le nickel ne sont pas suffisamment probants pour pouvoir l'utiliser en milieu acide. En effet, les pH de demi-extraction sont toujours supérieurs à 3.

IV.2. COMPOSES OXYGENES

Dans cette catégorie nous référençons uniquement les composés contenant des atomes d'oxygène comme sites actifs.

IV.2.1. ACIDES CARBOXYLIQUES

Les acides carboxyliques ($\text{R}_1(\text{R}_2)\text{COOH}$) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvation en impliquant le doublet libre de la fonction $\text{C}=\text{O}$.

Preston [36] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique 10, 2-bromodécanoïque, naphénique, et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un $pH_{1/2}$ de 4,49. Avec d'autres composés, le $pH_{1/2}$ est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

Le mécanisme thermodynamique mis au jour par l'auteur reflète, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvation :



En milieu sulfate, Jääskeläinen et coll. [37,38] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II), à ceci près que des molécules d'eau sont introduites dans le complexe extrait.

IV.2.2. CETONES

Les cétones sont des composés de type $R(C=O)R'$. Elles permettent l'extraction d'ions métalliques à travers l'atome d'oxygène doublement lié au carbone. L'extraction s'effectue par solvation. En effet, compte tenu qu'aucun hydrogène labile n'est présent sur la cétone, cet extractant ne peut agir comme un échangeur cationique.

Outre ces cétones, la littérature recense les β -dicétones, telles que la LIX 54 ou l'Hostarex DK-16.

IV.2.2.1. LIX 54

La LIX 54 est un mélange de β -dicétone dont les principales substances actives sont la 1-phényldécane-1,3-dione, l'heptane-8,10-dione et la 1,3-diphénylpropane-1,3-dione. La LIX 54 dans "l'Iberluid" permet d'extraire le nickel à partir de pH 7,5. La dés-extraction totale s'effectue en milieu faiblement acide ($[H_2SO_4]=0,025 \text{ mol.L}^{-1}$).

Le mécanisme d'extraction du nickel(II) déterminé par Alguacil et coll. [39] peut être représenté par l'équilibre général ci-dessous :



La réaction d'extraction est exothermique.

Cette réaction est aussi valable pour l'extraction du zinc(II) [40].

IV.2.2.2. HOSTAREX DK-16

L'Hostarex DK-16 est une β -dicétone permettant notamment l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel. Przeszlakowski et coll. [41] se sont intéressés à ces métaux. En milieu ammoniacal ($[NH_4SO_4] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$), pour une concentration des ions métalliques de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et pour une concentration d'Hostarex de 2,5 % (v/v), les auteurs ont montré que le fer(II) était le premier extrait pour un $pH_{1/2}$ de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un $pH_{1/2}$ de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même $pH_{1/2}$ d'extraction ($pH_{1/2}=6,6$).

A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacaux non extractibles.

La dés-extraction est rapide (3 minutes maximum) en solution diluée d'acide sulfurique.

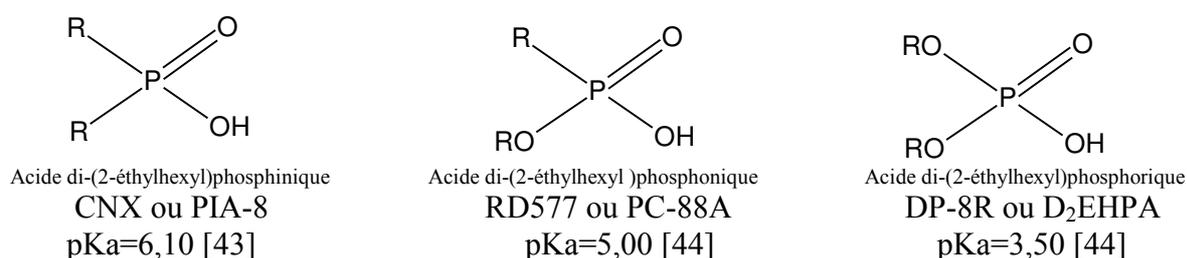
IV.3. COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

On trouve dans cette classe de composés, à la fois des composés soufrés et oxygénés. Les sites actifs sont centrés autour d'un atome de phosphore coordonné quatre fois.

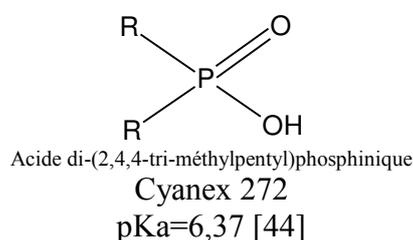
IV.3.1. ACIDES ORGANOPHOSPHORES OXYGENES

Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement $\text{POH}(=\text{O})$. Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très usités en extraction liquide-liquide. C'est pour cette raison que nous leur accordons une grande place dans cet exposé. Ils sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvataion. En effet, l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante. Compte tenu de son pK_a relativement faible, le groupement hydroxyle peut, quant à lui, perdre un proton et réaliser ainsi une liaison covalente.

Les esters organophosphorés les plus utilisés sont présentés Figure I-10. Ils sont entre autres, utilisés pour l'extraction du nickel et sa séparation avec d'autres métaux [42].



avec R : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$

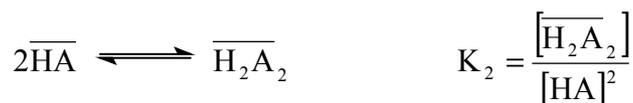


avec R : $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_3(\text{CH}_3)_3$

Figure I-10 : Acides organophosphorés oxygénés.

Il est important de noter que les acides organophosphorés sont, dans la plupart des cas, des espèces susceptibles de former des dimères notés H_2A_2 .

En phase organique ils se dimérisent suivant la réaction :



$K_2 = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ D₂EHPA dans l'heptane
 $K_2 = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ HEHEHP dans l'heptane

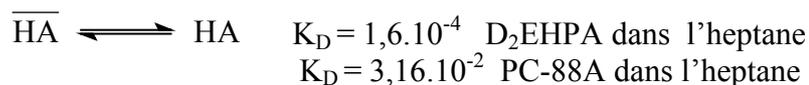
Sun et al [45] ont déterminé pour différents solvants la valeur de K_2 dans le cas du D₂EHPA (tableau I-7) :

Tableau I-7 : Valeurs de K_2 du D₂EHPA dans différents diluants [45].

Diluant	CHCl ₃	ClCH ₂ CH ₂ Cl	C ₆ H ₆	c-C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₅ CH ₃	n-C ₈ H ₁₈	CCl ₄	CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂
log(K_2)	2,76	3,91	3,94	4,61	4,47	5,29	4,47	1,00

Il est clair ici que les solvants non polaires et aprotiques favorisent la formation de dimères. Cela s'explique par la solvation du D₂EHPA qui est plus forte dans le cas de solvants polaires et protiques.

Le D₂EHPA et le PC88A, sous forme monomérique, se partagent entre les phases organique et aqueuse suivant la réaction ci-dessous :



La quantité d'extractant présente en phase aqueuse sera affectée par l'équilibre monomère-dimère et par le pH de la solution comme le montrent les équilibres suivants :



Plus le pH est élevé, plus grande est la dissociation du monomère en phase aqueuse. Plus la dimérisation est importante, plus la distribution dans la phase organique de l'extractant est grande.

La différence d'extraction entre les acides organophosphorés est due à plusieurs facteurs :

- La densité de charge du groupement >P(O)O [46]. En effet, lorsque la densité de charge, portée par l'atome d'oxygène du groupement phosphoré augmente, la réactivité du groupement >P(O)O vis-à-vis du métal s'affaiblit. Ce phénomène serait dû à la compétition avec les ions H^+ . De même, plus le groupement P=O est basique, plus l'extraction est facilitée.

- La présence ou non de groupement alkoxy. En effet, ces derniers augmentent le caractère donneur de l'extractant, ce qui engendre une plus grande solvation et donc une meilleure extraction.

- L'acidité de l'acide organophosphoré. En effet, le mécanisme d'extraction des métaux divalents (cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II)) est un mécanisme d'échange de cation. Donc plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion

métallique. Ainsi, puisque l'acidité et la solubilité en phase aqueuse de ces trois acides évoluent dans le sens : PIA 8 < PC 88A < D₂EHPA, le D₂EHPA sera l'extractant le plus efficace.

IV.3.1.1. PROPRIETES EXTRACTIVES

Beaucoup d'auteurs se sont intéressés à l'extraction du nickel par les organophosphorés. Nous avons donc fait une synthèse non exhaustive des différentes possibilités d'extraction de ces composés.

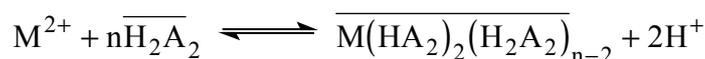
Les acides organophosphorés sont des extractants acides qui extraient totalement le nickel(II) pour des pH supérieurs à 5, et cela quel que soit le solvant [42].

Cependant, à pH = 7 en milieu sulfate 1 mol.L⁻¹, l'extraction du nickel(II) à 0,03 mol.L⁻¹ par le D₂EHPA à 0,6 mol.L⁻¹ dans le Solvesso 150 est incomplète [42]. Seul le fer(III) est extrait à 100 % dès pH 1. Pour tous les métaux étudiés (Fe(III), Zn(II), Mn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Mg(II) et Ni(II)) la valeur du pH_{1/2} se déplace vers les pH basiques lorsqu'on passe du D₂EHPA au PC-88A et au PIA-8.

Si on utilise comme solvant de l'heptane, le pH_{1/2} du nickel passe de 6,52 à 6,12. La même remarque a été formulée par Preston [47] lorsqu'il passait du xylène à l'heptane en utilisant les mêmes extractants. Ce phénomène est sûrement à attribuer à la forte solvation réalisée par les solvants polaires sur les acides organophosphorés, rendant ainsi "les sites actifs" moins disponibles vis-à-vis des cations à extraire.

Giganov et coll. [48] ont étudié dans le kérosène trois autres organophosphorés, dont l'acide dioctylphénylphosphonique (DOPPH) (i-C₈H₁₇-φ)₂PO(OH) de pK_a = 1,39 et l'acide dialkylphosphonique (DAPH) R₂PO(OH) avec R = C₅ ou C₈, acide plus faible que le D₂EHPA. L'ordre d'acidité croissante est : DAPH < D₂EHPA < DOPPH. Pour ces trois extractants pris séparément à 0,35 mol.L⁻¹ et pour un pH supérieur à 4, le nickel est le métal le moins bien extrait : Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II). Dans ce cas, l'extractant le plus efficace est le DOPPH, puis le D₂EHPA et le DAPH.

Le mécanisme d'extraction décrit par Yuan et coll. [18] lors de l'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) par des acides mono-organophosphorés, suit la réaction générale suivante :

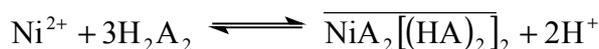


Le complexe du cobalt extrait est sous forme tétraédrique et a pour stœchiométrie : Co(HA₂)(H₂A₂).

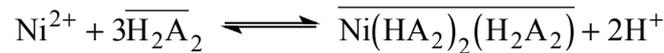
Pour de faibles concentrations, les auteurs proposent, pour le complexe du nickel en solution, la stœchiométrie suivante : Ni(H₂A₂)(H₂O)₂.

Dans tous les cas, le cobalt est mieux extrait que le nickel.

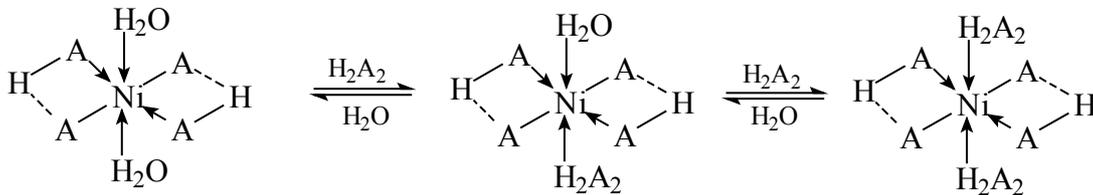
L'extraction du nickel et du cobalt par ces extractants s'effectue suivant la réaction ci-dessous :



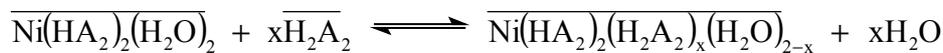
Toutefois, Preston [47] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II) : Entre 0,25 mol.L⁻¹ et 0,30 mol.L⁻¹, n = 2; entre 0,38 mol.L⁻¹ et 1,00 mol.L⁻¹, n = 3; (décrit par l'équation ci-dessous); enfin entre 1,00 mol.L⁻¹ et 2,00 mol.L⁻¹, n = 4.



Preston explique ce phénomène par l'augmentation du nombre de liaisons Nickel-Ligand. En effet, une augmentation de la concentration de l'extractant entraîne l'échange d'une molécule d'eau liée au nickel par une molécule de ligand phosphoré (dimère) suivant le schéma :



L'équation générale est donc :



Le même mécanisme d'extraction pour le nickel a été déterminé par Dreisinger et coll. [43]. Pour ce qui concerne le cobalt, ces auteurs proposent le mécanisme suivant :



Le tableau I-8 présente les constantes d'équilibre apparentes K_{ex} des réactions d'extraction du nickel et du cobalt en fonction du type d'extractant et de diluant.

Tableau I-8: Constantes apparentes d'extraction du cobalt et du nickel. D'après Komasa et coll. [49],[50] [51] et * [52].
** : Unité $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$

Métal	Phase aqueuse	Extractant	Diluant	K_{ex}
Co	0,5 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) (Na,H)NO ₃	D ₂ EHPA	Heptane	4,0.10 ⁻⁵
Ni				4,5.10 ⁻⁸ **
Co			Toluène + benzène	4,5.10 ⁻⁶
Ni				1,5.10 ⁻⁹ **
Co		PC-88A	Heptane	3,4.10 ⁻⁶
Ni				2,4.10 ⁻¹⁰ **
Co			Xylène	7,53.10 ⁻⁷
Ni				1,5.10 ⁻¹¹ **
Co *	0,1 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) (Na,H) ₂ SO ₄		Heptane	7,00.10 ⁻⁷

Saint Diaz [53] a montré (Figure I-11) dans le cas du zinc que les interactions entre la liaison phosphyle de l'extractant (P=O) et le métal, sont de deux types (Figure I-11): interaction avec l'anion PO₂⁻ du sel (D₂EHPA)₂Zn et interaction avec la liaison P=O coordonnée avec l'atome métallique de ce sel.

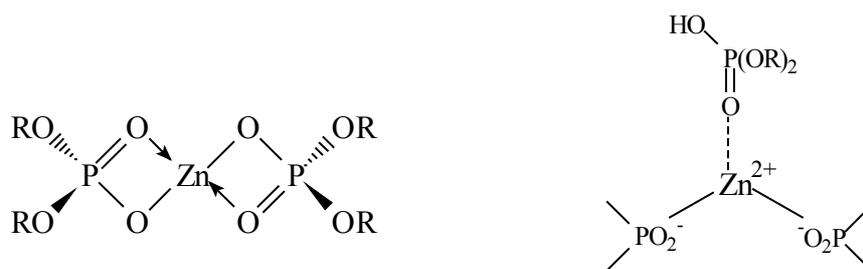


Figure I-11 : Interactions entre le groupement phosphoryl et l'atome de zinc dans le complexe Zn / D2EHPA

Preston [47] a aussi étudié les différences de comportement entre les trois acides organophosphorés dans le xylène (D2EHPA, PC88A et PIA 8) vis-à-vis de l'extraction du nickel et du cobalt.

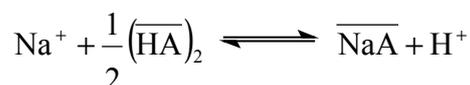
Il a constaté qu'une augmentation de la température de 30°C (20°C à 50°C) permettait d'extraire le cobalt(II) à un pH inférieur de 0,36 à 0,43 unité, suivant l'extractant utilisé : PIA-8 > D₂EHPA > PC88A. Ce fait s'explique par le changement de géométrie du complexe du cobalt lorsqu'on augmente la température. En effet, il passe d'une géométrie octaédrique à tétraédrique. Par contre, pour le nickel (II), le déplacement n'est pas significatif.

Giganov et coll. [48] constatent le même phénomène, à savoir que l'augmentation de la température permet d'améliorer l'extraction du cuivre et du cobalt dans la phase organique, mais n'influence pratiquement pas l'extraction du nickel. En effet, une proportion de ces ions métalliques, initialement sous forme octaédrique va passer sous forme tétraédrique et plan carré, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'entropie et donc de faciliter l'extraction de ces métaux [47].

A 50 °C, les esters organophosphorés D₂EHPA, PC88A et PIA-8 extraient le nickel avec les valeurs respectives de pH_{1/2} de 4,10 ; 5,04 et 5,50. Pour le cobalt, les valeurs respectives de pH_{1/2} sont de 3,32 ; 3,55 et 3,45.

On constate donc que l'extraction du nickel(II) par les acides organophosphorés donne des complexes octaédriques quelle que soit la température. Cette dernière n'a donc quasiment aucune influence sur l'extraction de ce métal. La seule façon d'améliorer l'extraction du nickel(II) est alors d'augmenter la concentration de l'extractant.

Cependant, la forme acide des composés phosphorés n'est pas la seule susceptible d'extraire le nickel. Ainsi, Sarangi et coll. [54] ont quant à eux, utilisé les sels de sodium du Cyanex 272, du D₂EHPA et du PC-88A afin d'extraire le cobalt(II) et le nickel(II) d'un milieu chlorure. L'extractant doit donc être neutralisé :



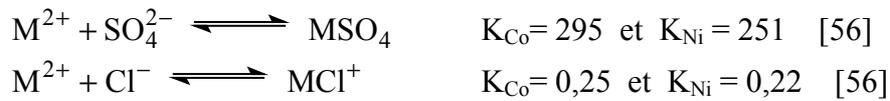
La forme salifiée de l'extractant n'existe que sous forme monomère. Lorsque seule une partie de l'extractant est neutralisée, le mécanisme d'extraction peut être écrit suivant l'équilibre ci-dessous :



En présence de Cyanex 272 (0,025 mol.L⁻¹), les pH_{1/2} d'extraction du cobalt (0,5 kg.m⁻³) et du nickel (0,5 kg.m⁻³) en milieu chlorure, sont respectivement de 5,4 et 6,6. La meilleure séparation nickel-cobalt est donc obtenue avec le Cyanex 272 avec un facteur de séparation de D_{Co}/D_{Ni} = 6972 pour un pH de 6,55.

En milieu sulfate de sodium, ces mêmes extractants -Na-D₂EHPA, Na-PC88A et Na-Cyanex 272 (0,06 mol.L⁻¹)- permettent aussi d'extraire le cobalt (0,5 mol.L⁻¹) et le nickel (0,5 mol.L⁻¹) [55]. Les pH_{1/2} sont respectivement de 5,0 - 6,5 - 7,2 pour le nickel et 4,6 - 5,1 - 5,6 pour le cobalt. Sur le même principe, Reddy et coll. [56] ont étudié l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate d'ammonium (18,1 kg.m⁻³), par le PC-88A neutralisé par de l'ammoniaque. Pour 65 % de PC-88A (1 mol.L⁻¹) salifié, ils extraient 54 % du nickel initialement présent (25,5 kg.m⁻³). Ce pourcentage atteint 95 % si le rapport des phases aqueuses sur organique est de 1/3 et le pH d'équilibre égal à 5,8.

L'influence du sel de fond est aussi importante. Plusieurs types d'anions en phase aqueuse ont été utilisés : NH₄NO₃ et NH₄Cl donnent le pH_{1/2} d'extraction le plus bas, alors que (NH₄)₂SO₄ est le moins favorable. Cela est expliqué (en milieu moins acide) par la complexation des ions métalliques :



De même Binghua et coll. [42] ont montré que plus la concentration du sulfate d'ammonium est importante, plus la valeur du pH_{1/2} du nickel augmente (PIA-8 dans le Solvesso 150).

IV.3.1.2. CINETIQUE D'EXTRACTION

Dreisinger et coll. [43] se sont intéressés à l'étude cinétique de l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) à l'aide du D₂EHPA purifié et du PC-88A.

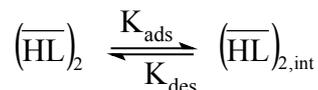
L'étude cinétique a été menée dans une cellule à aire interfaciale constante. Quatre modèles cinétiques, classés en fonction de leur étape limitante, ont été postulés :

- 1) Réaction en phase aqueuse.
- 2) Diffusion interfaciale.
- 3) Réaction interfaciale.
- 4) Diffusion interfaciale avec réaction chimique en phase aqueuse (réaction chimique avec transfert de masse).

Ils se sont plus particulièrement intéressés aux modèles 3 et 4. En effet, il a été montré que le taux d'extraction dans ce cas était proportionnel à l'aire interfaciale de contact [57]. Or, le modèle 1 prédit que le taux d'extraction doit être indépendant de l'aire interfaciale, tandis que le modèle 2 prédit que le contrôle cinétique est un phénomène purement physique et que le transfert de masse est limité par la diffusion pure.

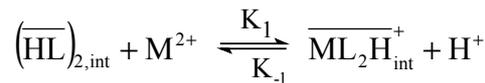
Le modèle 3 faisant intervenir des réactions interfaciales, est développé comme suit :

-Il y a adsorption préliminaire de l'extractant (HL) à l'interface du dimère PC-88A :



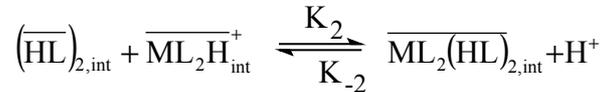
Les indices « ads » et « des » signifient respectivement adsorption et désorption.

-Puis le dimère adsorbé à l'interface réagit avec l'espèce métallique présente à proximité de l'interface :

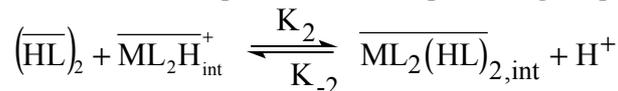


-Deux voies sont alors ensuite possibles :

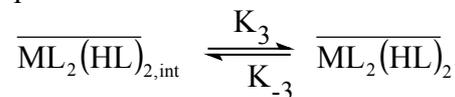
1) Réaction entre l'espèce adsorbée et un autre dimère également adsorbé :



2) Réaction avec un dimère provenant de la phase organique :



-Enfin, désorption des produits formés à l'interface :



Cependant, les résultats expérimentaux ne correspondent pas avec ceux prédit par le modèle. Les auteurs se sont donc orientés vers le modèle 4 (transfert et réaction chimique).

Hughes et Rod. [58, 59] ont décrit ce modèle où il y a transfert de masse avec réaction chimique.

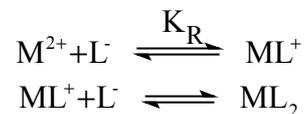
Une première étape rapide permet un partage de l'extractant entre les phases organique et aqueuse :



L'extractant est alors rapidement dissocié :



Les étapes suivantes impliquent la complexation de l'ion métallique avec un premier, puis un second ligand en phase aqueuse :

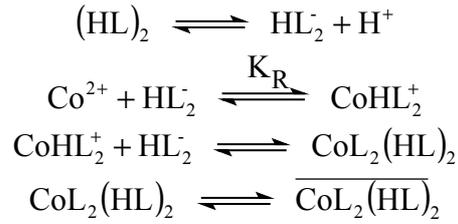


Enfin, la dernière étape est rapide, et permet au complexe métallique de passer en phase organique :

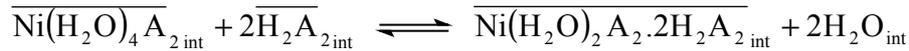


Ce modèle cinétique est en accord avec les données expérimentales. Cependant, il ne prend pas en compte les espèces dimérisées. Dans le cas du cobalt, le schéma réactionnel devient alors :





Sun et coll. [45], ainsi que Cianetti et coll. [59], ont quant à eux, montré que, dans le cas de l'extraction du nickel par le D₂EHPA, l'étape limitante est une réaction interfaciale. Il s'agit de la réaction entre les molécules de D₂EHPA présentes à l'interface et l'intermédiaire réactionnel de type MA₂ :



IV.3.1.3. STRUCTURE ET SELECTIVITE

Danesi et coll. [60] se sont intéressés à la relation entre la structure des acides organophosphorés et leur sélectivité envers le nickel et le cobalt, en milieu NH₄NO₃.

Les auteurs ont montré que dans le toluène, à 25 °C, les acides organophosphorés étaient sous forme dimère. Plus précisément, pour l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphonique (H(DTMPeP, pKa=5)), ils ont montré que les liaisons intramoléculaires étaient responsables de la grande stabilité du dimère.

L'analyse des phases organiques par la méthode de Karl Fisher (annexe IV) a révélé la présence de 4.10⁻³ mol.L⁻¹ d'eau dans le toluène lorsque la phase aqueuse contenait 0,3 mol.L⁻¹ de NH₄NO₃, de 0,01 mol.L⁻¹ pour 1 mol.L⁻¹ d'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique (D₂EHPA) dans le toluène et de 0,02 mol.L⁻¹ d'eau pour 1 mol.L⁻¹ de H(DTMPeP) dans le toluène.

Lors de l'extraction du zinc(II) par le D₂EHPA dans l'hexane, la concentration d'eau en phase organique augmente avec la concentration de l'extractant. Saint Diaz [53] attribue cela à l'effet de solvatation, en phase organique, autour des molécules de D₂EHPA.

Enfin, la méthode Karl Fisher a permis de montrer que le nickel est extrait avec cinq molécules d'eau $\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ni(II)}]} = 5 \right)$, et que le ratio eau/nickel est indépendant du ratio

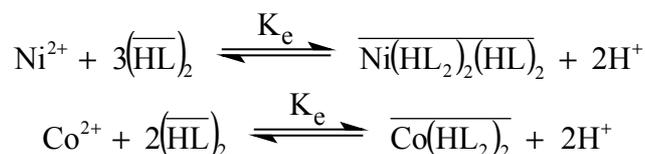
métal / organophosphoré. De plus, en phase organique, ces molécules d'eau sont présentes dans la première ou seconde sphère de coordination du nickel.

En ce qui concerne le cobalt, il est extrait avec une quantité d'eau négligeable. En effet, le rapport des concentrations $\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Co(II)}]}$ est égale à 0,3 pour le PC-88A et 0,1 pour le H(DTMPeP).

Saint Diaz et coll. [53] ont également fait cette remarque pour le zinc(II). En effet, dans les complexes extraits ZnL₂(HL) (majoritaire) et ZnL₂(HL)₂ (minoritaire), aucune molécule d'eau n'a été observée.

Cette différence de comportement vis-à-vis de l'eau entre le cobalt, le zinc et le nickel doit sûrement être attribuée à la géométrie du complexe extrait qui, dans le cas du cobalt et du zinc est tétraédrique, alors qu'elle est octaédrique dans le cas du nickel.

Le mécanisme de l'extraction des deux ions métalliques est décrit par les équations suivantes :



Les valeurs de K_e suivant le type de fonction alkyl composant l'acide organophosphoré sont présentées dans le tableau I-9. On observe ainsi que les constantes d'équilibre du nickel sont plus faibles que celles du cobalt. Par contre, ces valeurs pour une même famille de réactifs, diminuent quand on introduit une chaîne alkyl en position 1 ou 2 de la chaîne linéaire de R. Ce fait est plus marqué pour les réactifs de la famille des acides phosphoniques que nous verrons plus en détail dans le chapitre suivant.

Ces constatations peuvent être expliquées :

1) Par la différence en nombre de molécules d'eau retenues par les deux métaux lors de la formation du complexe extrait.

2) Par la différence de géométrie des complexes extraits.

Généralement l'extraction du nickel est plus faible que celle du cobalt car le complexe obtenu est plus hydrophile du fait de la présence de molécules d'eau coordonnées au métal. A contrario, aucune molécule d'eau n'est associée au complexe du cobalt.

La diminution de la constante d'équilibre K_e dans chaque ligne est attribuée à l'encombrement stérique de l'extractant. La géométrie octaédrique du complexe du nickel permet d'expliquer que la diminution de K_e soit plus importante. Le cobalt, avec sa structure tétraédrique, s'accommode plus facilement de ligands encombrés. En effet, comme le remarque Yan et coll. [18], du point de vue de la stabilité des complexes formés, une structure octaédrique (nickel) est plus apte à subir des gênes stériques provenant du ligand qu'une structure tétraédrique (cobalt).

IV.3.1.4. CONCLUSION

Nous venons de voir que le grand avantage des acides organophosphorés était d'avoir une cinétique relativement rapide comparée à tous les autres extractants du nickel. Cependant, le pH d'extraction reste beaucoup trop élevé pour pouvoir extraire le nickel en milieu acide, malgré toutes les améliorations susceptibles d'être apportées par le choix judicieux du solvant ou de la phase aqueuse.

Tableau I-9 : Constantes d'équilibre K_e , d'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) par différents acides organophosphorés dans le toluène à 25°C. La phase aqueuse est composée de 0,3 mol.L⁻¹ de NH₄NO₃.

	R	n-octyl	2-éthylhexyl	2,4,4-triméthylpentyl	4,4,-diméthylpentyl-2-	2,6 diméthylheptyl-4	1,1 diméthylpropyl
	Phosphorique	1,2.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻⁶	2,9.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻¹⁰	
K_e (Ni)	Phosphonique	1,5.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁸				
	Phosphonique	3,6.10 ⁻⁸	5,8.10 ⁻¹⁰	1,6.10 ⁻¹⁰			5,5.10 ⁻¹¹
	Phosphorique	1,3.10 ⁻⁵	4,3.10 ⁻⁶	5,0.10 ⁻⁶	5,6.10 ⁻⁶	2,9.10 ⁻⁸	
K_e (Co)	Phosphonique	2,4.10 ⁻⁶	3,6.10 ⁻⁷				
	Phosphonique	5,7.10 ⁻⁷	4,4.10 ⁻⁸	6,0.10 ⁻⁸			6,4.10 ⁻⁷

IV.3.2. ACIDES ORGANOPHOSPHORES SOUFRES

Afin d'améliorer l'extraction de ces métaux en milieu acide, Preston [61] a associé aux composés organophosphorés d'autres types d'extractants, tels le TBP, l'isodécanol, le nonylphénol, le TOPO, la EHO ou encore la LIX 63, afin de créer un phénomène de synergisme, que nous aborderons plus loin.

Toutefois, il existe une autre famille d'organophosphorés dit soufrés, qui ont une structure très proche des acides que nous venons de voir, mais qui, grâce à l'introduction d'un atome de soufre, peuvent permettre des améliorations au niveau de l'extraction.

Les acides organophosphorés soufrés ont exactement la même structure que les organophosphorés oxygénés, à ceci près qu'un ou plusieurs atomes d'oxygène ont été remplacés par des atomes de soufre.

Les composés les plus courants sont les Cyanex 302 et 301, représentés sur la figure I-12. Pour comparaison, nous avons également représenté, sur cette même figure, le Cyanex 272.

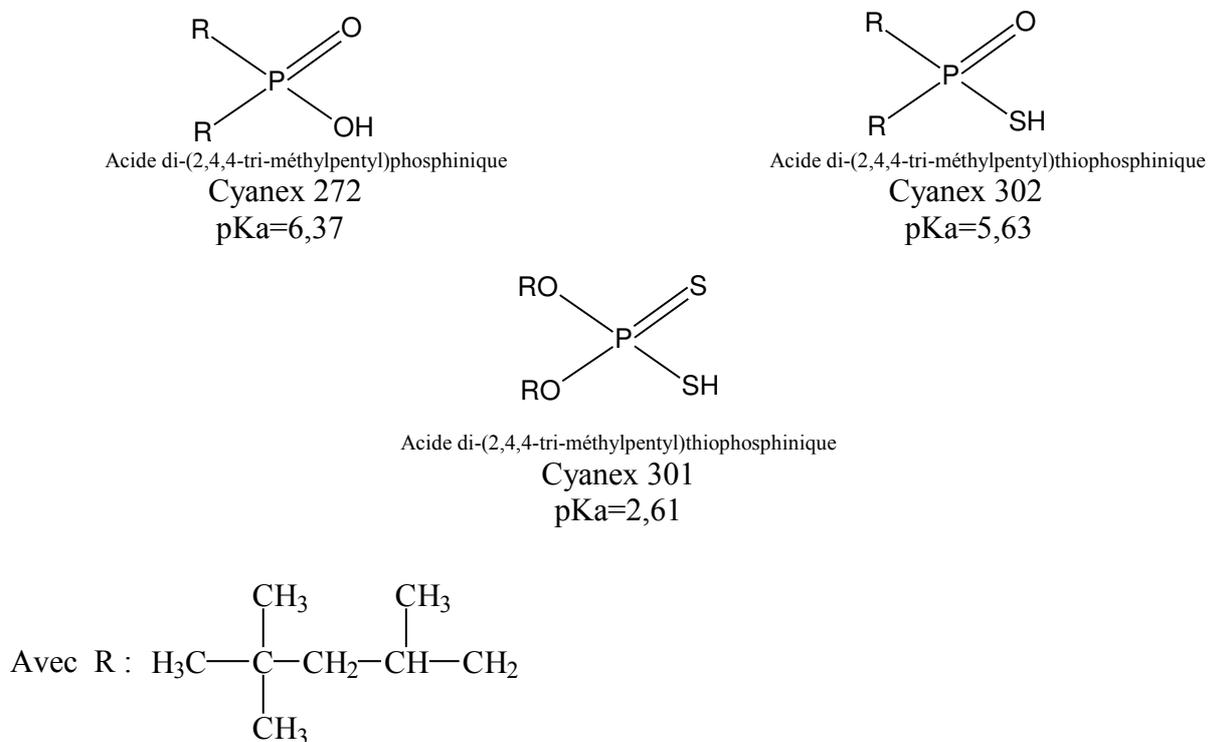


Figure I-12 : Formules développées du Cyanex 272, du Cyanex 301 et du Cyanex 302.

Les Cyanex 272, 301 et 302 sont des extractants commerciaux, fabriqués par Cyanamid Canada, Inc. Leur composition précise n'est pas fournie par le fabricant. Sole et coll. [62] ont cependant pu déterminer par RMN du phosphore ^{31}P , potentiométrie, et chromatographie en phase gazeuse, la composition de chaque extractant. La composition et la concentration en pourcentage de chacun des composants sont ainsi présentées dans le tableau I-10 :

Tableau I-10 : Composition des Cyanex 272, 302 et 301 commerciaux [62].

	Espèce	Concentration (%)
Cyanex 272	R ₂ PO ₂ H	87-88
	R ₃ PO	10
	Inconnu	~2
Cyanex 302	R ₂ PSOH	78-80
	R ₃ PO	10-12
	R ₂ PO ₂ H	2-3
	R ₂ PS ₂ H	2
	Inconnu	~8
Cyanex 301	R ₂ PS ₂ H	75-83
	R ₃ PS	5-8
	R ₂ PSOH	3-6
	Inconnu	~2

Contrairement aux extractants organophosphiniques (Cyanex 272) et monothiophosphiniques (Cyanex 302) qui, grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires, se présente sous forme dimère dans des solvants de faible polarités [4], les extractants dithiophosphiniques sont, quant à eux, sous forme monomère. En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible [63], et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

Tait [64] s'est intéressé à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 et 272 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a ainsi montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt. En effet, les pH de demi-extraction de ces ions métalliques sont inférieurs à 2,5 pour le Cyanex 301, alors qu'ils sont supérieurs à 3 pour les Cyanex 302 et 272 (Tableau I-11).

D'une manière similaire, Sole et coll. [62] ont comparé l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre(II), du zinc(II) et du fer(III) (10^{-3} mol.L⁻¹) en milieu sulfate, avec ces mêmes extractants. Leurs résultats sont aussi présentés dans le tableau I-11.

Tableau 11 : pH de demi-extraction de plusieurs métaux.

[64] : [Extractant] : 0,25 mol.L⁻¹ dans le toluène. [MSO₄.6H₂O]=0,02 mol.L⁻¹ et [NH₄SO₄]=1,0 mol.L⁻¹

[62] : [Extractant] : 0,1 mol.L⁻¹ dans le xylène, [MSO₄]= 10^{-3} mol.L⁻¹ dans [Na₂SO₄]=0,5 mol.L⁻¹

Avec M= Ni, Co, Cu, Zn et Fe(III)

Le temps d'extraction n'excède pas 10 minutes en bécher avec une forte agitation.

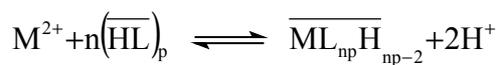
		Cyanex 272	Cyanex 302	Cyanex 301	Références
pH _½	Ni(II)	7,0	6,6	2,4	[64]
		7,05	5,8	1,0	[62]
	Co(II)	5,3	4,0	1,05	[64]
		5,2	4,0	0,85	[62]
	Cu(II)	4,6	< -1	< -1	[62]
	Zn(II)	3,0	1,8	-0,4	[62]
Fe(III)	1,6	1,0	0,0	[62]	

Le Cyanex 301 contient seulement comme atomes donneurs, des atomes de soufre, ce qui, avec les métaux de transition 3d tels que le cobalt(II) et le nickel(II), tend à former des complexes plus stables qu'avec les Cyanex 302 et 272, ces derniers ne contiennent respectivement que 1 et 0 atome de soufre. Pour expliquer cela, Sole et coll. [62] s'appuient sur le concept d'acide et de base durs-mous [65,66,67,68]. Ils remarquent ainsi que la complexation d'acides de Lewis mous, tel que le nickel(II), avec une base de Lewis molle, a lieu avec une forte sélectivité.

Reckelton et coll. [69] ont montré, quant à eux, que l'ordre d'extraction croissante Cyanex 272 (pKa = 6,37) < Cyanex 302 (pKa = 5,63) < Cyanex 301 (pKa = 2,61), pouvait être corrélé au pKa, donc au caractère acide de l'extractant. Plus le nombre d'atomes de soufre dans l'extractant augmente, plus l'acidité augmente et meilleure est l'extraction du métal. De plus, l'électronégativité croissante des atomes donneurs les plus communs évolue dans le sens : S < Br < N < Cl < O < F. Par conséquent, la substitution d'un atome d'oxygène dans les extractants organophosphorés (Cyanex 272) est susceptible d'améliorer l'extraction du fait d'une augmentation de l'acidité et d'une meilleure complexation. Cependant, avec de tels composés, plusieurs auteurs [70, 71, 72] notent que la cinétique d'extraction est plutôt lente.

IV.3.2.1. MECANISME ET STœCHIOMÉTRIE

Le mécanisme de l'extraction déterminé par Tait [64] est le suivant :



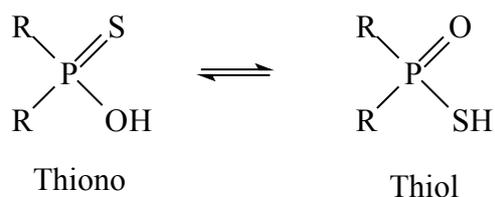
avec HL : Cyanex 301, 302, 272

Les différentes stœchiométries obtenues sont présentées dans le tableau I-12 ci-dessous :

Tableau I-12 : Stœchiométries des complexes du nickel(II) et du cobalt(II) en fonction de l'extractant utilisé [62].

Cyanex 301	Ni(II)	NiL ₂ (H ₂ O) ₂
	Co(II)	CoL ₂
Cyanex 302	Ni(II)	Ni(HL ₂) ₂ (H ₂ L ₂) ₂ ou Ni(HL ₂) ₂ (H ₂ L ₂) ₂ (H ₂ O) ₂
	Co(II)	Co(HL ₂) ₂ (H ₂ L ₂) ₂
Cyanex 272	Ni(II)	Ni(HL ₂) ₂ (H ₂ L ₂)(H ₂ O)
	Co(II)	Co(HL ₂) ₂

Remarque : Les similitudes entre l'atome de soufre et celui d'oxygène font qu'une tautomérie est aussi susceptible de se produire :

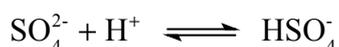


Compte tenu de ce que nous venons de voir, la forme thiol aura un pKa plus faible.

Baldwin et coll. [73] ont déterminé par spectrométrie infrarouge, que dans le tétrachlorure de carbone, 90 % de l'acide monothiophosphinique était sous forme thiono.

IV.3.2.2. EFFET DE LA FORCE IONIQUE

Sole et coll. [62] ont étudié l'effet de la force ionique par ajout de sulfate de sodium dans la phase aqueuse. Pour le Cyanex 272, une augmentation de 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ déplace le pH_{1/2} d'extraction d'une unité de pH vers les pH basiques. Cette observation peut être expliquée par l'équilibre suivant en phase aqueuse :



Cette réaction consomme les protons libres de la phase aqueuse et augmente par là même, son pH.

De plus, l'ion sodium est connu pour être extrait dans la phase organique et y exister sous forme de paires d'ions, qui vont alors former des agrégats avec l'extractant. En effet, Bauer et coll. [74] ont démontré l'existence en phase organique des espèces $\overline{\text{Na}^+\text{HL}_2}$ (ou $\overline{\text{Na}^+\text{L}(\text{HL})}$), $\overline{\text{Na}^+\text{A}^-}$ et $\overline{(\text{Na}^+\text{L})_p}$, avec $p = 13$ pour le Cyanex 272. De plus, ils ont montré que lorsque la concentration du sodium est supérieure à celle de l'extractant, l'espèce prédominante en phase organique est $\overline{(\text{NaL})_3}$ et la concentration du dimère acide $\overline{(\text{HL})_2}$ est négligeable.

IV.3.2.3. CONCLUSION

Comparés aux acides organophosphorés oxygénés, les acides organophosphorés soufrés ont des propriétés extractives beaucoup plus intéressantes vis à vis des principaux métaux de transition. En effet, les pH de demi-extraction permettent avec le Cyanex 301 d'extraire les métaux issus de milieux acides.

Cependant, en ce qui concerne le nickel, les pH d'extraction sont plus fort (pH proche de 2) que pour les autres métaux, ce qui peut poser des problèmes lors d'extraction de milieux très acides. De plus, le meilleur extractant du nickel, c'est-à-dire le Cyanex 301, est instable en milieu très acide.

En ce qui concerne la cinétique d'extraction, aucune différence notable n'a été notée entre les deux classes d'extractants. Le temps d'extraction est de l'ordre d'une minute.

IV.4. CONCLUSION GENERALE

Nous avons regroupé dans le tableau I-13, les différentes valeurs des pH de demi-extraction des extractants du nickel(II) cités par les auteurs, ainsi que les conditions opératoires de ces différentes mesures.

On observe que les extractants les plus appropriés aux milieux acides sont les acides organophosphorés soufrés (particulièrement le Cyanex 301) et les oximes. Cependant, le Cyanex 301 étant peu stable en milieu fortement acide, il sera nécessaire de régénérer régulièrement les bains d'extraction en cas d'utilisation de cet extractant.

Afin d'extraire le nickel(II), les oximes nécessitent la présence d'ions chlorure. En effet, le complexe extrait est MCl_2 . En milieu nitrate ou sulfate, l'extraction n'aura pas lieu. De plus, la cinétique est relativement lente, et cela quels que soient le milieu et le pH.

Le Cyanex 301 étant exclu du fait de sa faible stabilité en milieu acide, nous nous sommes orientés vers les oximes, avec pour objectif d'améliorer la cinétique d'extraction. Dans ce dessein, nous avons choisi de chercher un autre extractant susceptible, une fois associé à l'oxime, d'améliorer la cinétique et la thermodynamique de l'extraction du nickel(II), quel que soit le milieu aqueux.

Tableau I-13 : pH de demi-extraction du nickel(II) en fonction de l'extractant considéré. T=25 °C, l'extraction s'effectue volume à volume.

Famille	Extractant	Diluant	[Nickel]	Phase aqueuse	pH _{1/2}	Observation	Réf.
Hydroxyoxime	LIX 63 (0,32 mol.L ⁻¹)	Toluène	0,16 mol.L ⁻¹	Na ₂ SO ₄ (1 mol.L ⁻¹)	3,5	Cinétique 20 min. en bûcher	[11]
	LIX 84-I (40 % en vol.)	Kérosène	20,5 kg.m ⁻³	NH ₄ NO ₃ (23,6 kg.m ⁻³)	7,3		[9,14]
	LIX 860 (0,02 mol.L ⁻¹)	Hexane	2.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	NaClO ₄	>5		[16]
	P50 (10 % v/v)	Heptane	0,08 mol.L ⁻¹	Tampon acétate (0,002 mol.L ⁻¹) + NaClO ₄ (0,1 mol.L ⁻¹)	>4		[17]
	LIX 1104 (0,25 mol.L ⁻¹)	Toluène	0,02 mol.L ⁻¹	Na ₂ SO ₄ (1 mol.L ⁻¹)	5,5	Cinétique : 20 min. en bûcher	[18]
Oximes	EHO (0,5 mol.L ⁻¹)	Toluène	<u>Cu²⁺</u> 0,054 mol.L ⁻¹	HCl (2 mol.L ⁻¹)	0<	Cinétique lente	[25]
	Heptanal oxime (0,5 mol.L ⁻¹)	Toluène	0,16 mol.L ⁻¹	HCl (0,1 mol.L ⁻¹)	1<	Cinétique lente	[27,23]
	Nonal oxime (0,5 mol.L ⁻¹)	Toluène	0,16 mol.L ⁻¹	HCl (0,1 mol.L ⁻¹)	1<	Cinétique lente	[27]
	2-méthyldecyl oxime (0,5 mol.L ⁻¹)	Toluène	0,16 mol.L ⁻¹	HCl (0,1 mol.L ⁻¹)	1<	Cinétique lente	[27]
	Decyl oxime (1 mol.L ⁻¹)	Aromatique naphta	13,8 g.L ⁻¹	Chlorure (HCL)	1<	Cinétique lente	[26]

Famille	Extractant	Diluant	[Nickel]	Phase aqueuse	pH _{1/2}	Observation	Réf.
Quinolinols	2-méthyl-8-quinolinol ($7,5 \cdot 10^{-3}$ - $4,8 \cdot 10^{-1}$ mol.L ⁻¹)	Chloroforme	$2 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	SO ₄ ²⁻	4,5-9	Cinétique lente (15 h)	[31]
	5,7-dibromo-8-quinolinol	Chloroforme	–	Na ₄ ClO ₄ (0,1 mol.L ⁻¹)	≈7		[29]
	5,7 dichloro-8-quinolinol	Chlorobenzène Chloroforme toluène	–	Na ₂ ClO ₄ (0,1 mol.L ⁻¹)	≈7		[29]
	5-octyl-8-quinolinol	Chloroforme Tétrachlorure de carbone	–	Na ₂ ClO ₄ (0,1 mol.L ⁻¹)	≈7		[29]
	Kelex 100 ($1 \cdot 10^{-4}$ mol.L ⁻¹)	Heptane	$1 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	Na ₂ ClO ₄ (0,1 mol.L ⁻¹)	≈7	Cinétique : 60min. environ	[30]
Pyrazols	4-acyl-5-pyrazolone (10^{-3} - 10^{-2})	Kérosène	10^{-5} - 10^{-4} mol.L ⁻¹	KNO ₃ (0,1 mol.L ⁻¹)	6,7		[33]
	Stearoyl-pyrazolone (10^{-3} - 10^{-2})	Kérosène	10^{-5} - 10^{-4} mol.L ⁻¹	KNO ₃ (0,1 mol.L ⁻¹)	6,7		[33]
	2-éthylhexanoyl-pyrazolone (10^{-3} - 10^{-2})	Kérosène	10^{-5} - 10^{-4} mol.L ⁻¹	KNO ₃ (0,1 mol.L ⁻¹)	6,7		[33]
	1-phenyl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (0,02 mol.L ⁻¹)	80% chloroforme 20 % alcool benzylique	0,02 g.L ⁻¹	Milieu sulfate	3,1	Cinétique lente (20 min)	[35]

Famille	Extractant	Diluant	[Nickel]	Phase aqueuse	pH _{1/2}	Observation	Réf.
Acide Carboxyliques	Acide versatique 10 (0,5 mol.L ⁻¹)	Xylène	0,05 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	6,34		[36]
	Acide 2- bromodécanoïque (0,5 mol.L ⁻¹)	Xylène	0,05 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	4,49		[36]
	Acide naphtenique (0,5 mol.L ⁻¹)	Xylène	0,05 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	5,9		[36]
	Acide diisopropyl- salicylique (0,5 mol.L ⁻¹)	Xylène	0,05 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	>5,26		[36]
Cétones	LIX 54 (10 % v/v)	Iberfluid	0,5 g.L ⁻¹	NH ₄ SO ₄ (0,3 mol.L ⁻¹)	>7,5		[39]
	Hostarex DK-16 (2,5 % v/v)	Kérosène	0,01 mol.L ⁻¹	NH ₄ SO ₄ (0,3 mol.L ⁻¹)	6,6		[41]

Famille	Extractant	Diluant	[Nickel]	Phase aqueuse	pH _{1/2}	Observation	Réf.
Organophosphorés	PIA-8 (0,3 mol.L ⁻¹)	Solvesso	26,5 g.L ⁻¹	NH ₄ SO ₄ (1 mol.L ⁻¹)	6,32		[48]
		Heptane	0,1 mol.L ⁻¹		6,12		[47]
	D ₂ EHPA (0,5 F)	Solvesso	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	4,10		[47]
	RDS77 (0,5 F)	Solvesso	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	5,04		[47]
	CNX (0,5 F)	Solvesso	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	5,50		[47]
	Cyanex 272 (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	Toluène	0,02 mol.L ⁻¹	NH ₄ SO ₄ (1 mol.L ⁻¹)	7,0	Cinétique (10 min.)	[64]
	Cyanex 302 (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	Toluène	0,02 mol.L ⁻¹	NH ₄ SO ₄ (1 mol.L ⁻¹)	6,6		[64]
	Cyanex 301 (0,25 mol.L ⁻¹)	Toluène	0,02 mol.L ⁻¹	NH ₄ SO ₄ (1 mol.L ⁻¹)	2,54	Cinétique (10 min.)	[64]
	Cyanex 301 (0,1 mol.L ⁻¹)	Xylène	10 ⁻³ mol.L ⁻¹	NH ₄ SO ₄ (0,5 mol.L ⁻¹)	1,0	Problème de dégradation en milieu acide	[62]

V. SYSTEME DE PLUSIEURS EXTRACTANTS

L'extraction liquide-liquide utilise généralement un système extractif composé d'un seul extractant. L'ajout d'une seconde espèce en phase organique a pour but d'améliorer le procédé. Les phénomènes induits par l'ajout d'un second composé peuvent être de nature chimique ou/et physique.

Ils seront physiques si l'espèce ajoutée implique de forts changements de viscosité, tension interfaciale ou simplement des modifications liées à la polarité de la solution.

- Un changement de viscosité ou de tension interfaciale peut permettre d'augmenter la surface d'échange et conduire ainsi à une modification de la vitesse globale d'extraction.

- Un changement de polarité de la phase organique peut parfois éviter l'apparition d'une "troisième phase", conséquence directe d'une trop faible solubilité du complexe extrait en phase organique.

Ils seront chimiques si le composé (extractant) additionné est impliqué dans le mécanisme d'extraction.

- Le changement est de type thermodynamique si le complexe extrait a une structure différente de celle obtenue avec un seul extractant. Nous parlerons alors de synergisme thermodynamique.

- Le changement est de type cinétique si le second composé est effectivement impliqué dans le schéma réactionnel, sans toutefois induire un changement de la structure chimique du complexe extrait. Ce phénomène est à la base de la catalyse chimique.

En conclusion, l'ajout d'un second composé en phase organique vise la recherche aussi bien d'un synergisme thermodynamique que d'une catalyse cinétique.

V.1. PHENOMENE MIS EN JEU

V.1.1. PHENOMENE DE SYNERGISME

On parle de synergisme lorsque le rendement observé avec le mélange d'extractant est supérieur à la somme des pouvoirs extractifs des deux extractants pris séparément.

Un coefficient de synergisme a été défini par Taube et coll. [75] :

$$SC = \log \frac{D_{12}}{D_1 + D_2}$$

avec :

D_1 coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 1.

D_2 coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 2.

D_{12} coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractants 1 et 2.

SC représente l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction .

Lorsque

- $SC > 0$ on a un synergisme.
- $SC < 0$ on a un antagonisme.

Tous les types de mélange peuvent être envisagés afin d'obtenir un synergisme thermodynamique. Ainsi Healy [75], s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants (acide, neutre, anionique), a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme.

Cependant, ce classement peut être simplifié, étant entendu que la majorité des systèmes extractifs comprend un extractant acide permettant de neutraliser l'espèce à extraire et un extractant solvant, permettant de déplacer l'eau coordonnée au complexe neutre afin de le rendre plus hydrophobe.

Choppin et coll. [76] expliquent que le facteur principal dans le phénomène de synergisme est l'augmentation du caractère hydrophobe du complexe métallique extrait par ajout d'un additif. Trois mécanismes ont alors été proposés pour expliquer le synergisme lors du mélange d'un métal, d'un agent chélatant et d'un additif. Le premier implique la formation d'un ou plusieurs cycles chélatants et l'occupation, par l'additif, du site de coordination resté libre. Dans le second mécanisme, l'ion métallique n'est pas complètement coordonné par les ligands ou/et il reste une molécule d'eau dans la sphère de coordination. Cette dernière est alors remplacée par l'additif. Enfin, le troisième mécanisme implique l'expansion de la sphère de coordination du métal afin de permettre l'ajout d'une liaison avec l'additif.

Une interprétation complémentaire des phénomènes de synergisme est apportée par Akaima [77], à partir de l'étude de l'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) par différents types d'extractants et suivant le concept de base dure (molle) et d'acide dur (mou). Cette théorie, nommée HASAB, a été développée par Pearson [65,66,67,68]. Les ions métalliques durs sont ceux qui se comportent comme le proton dans leur liaison avec le ligand. Ils sont petits, souvent très chargés et leurs électrons de valence sont difficiles à déformer ou à enlever. Les ions métalliques mous sont gros, faiblement chargés ou possèdent des électrons de valence faciles à déformer ou à enlever. Ils se lient fortement aux ligands très polarisables qui possèdent souvent une affinité très faible pour le proton. De manière similaire, les ligands sont divisés entre ceux qui ne sont pas polarisables (les durs) et ceux qui le sont (les mous). D'après la définition de Lewis des acides et des bases, qui sont respectivement des accepteurs et des donneurs d'électrons, les cations sont des acides durs ou mous, tandis que les ligands sont des bases dures ou molles. L'expérience montre d'une manière générale, que les complexes les plus stables sont ceux qui contiennent des acides durs avec des bases dures, et des acides mous avec des bases molles.

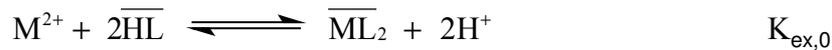
A titre d'exemple et afin d'illustrer les différentes propriétés des bases et acides durs (mous), Akaima a utilisé les extractants suivants :

1) Deux β -dicétones faisant office d'agents chélatants : la thénoltrifluoroacétone (TTA) relativement "dure" et la monothiothénoltrifluoroacétone (STTA) plutôt "molle".

2) Trois agents impliquant un synergisme thermodynamique : l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), la tributylphosphine (Bu_3P), deux extractants respectivement durs et mous et la 1,10-phenanthroline (Phen), base de Lewis bidentée relativement forte (base "dure").

Mécanisme général d'extraction

Le mécanisme d'extraction est le suivant :



avec HL, agent chélatant (TTA ou STTA).

E, Extractant associé (TOPO, Bu₃P ou Phen).

Différentes associations sont testées afin de déterminer le mélange optimal pour l'extraction du métal considéré.

Système TTA(dure) -TOPO (dur)

Pour un pH proche de 7,25, la TTA seule, extrait totalement le zinc(II) et environ 25 % du cadmium(II). Ces deux métaux peuvent donc être séparés, mais le degré de séparation n'est pas optimal.

L'ajout de TOPO déplace le pH optimum de séparation à la valeur de 6,25, mais n'améliore pas le degré de séparation. Cependant pour un pH supérieur à 7, le mélange TTA-TOPO permet d'extraire 100 % du cadmium.

Système TTA(dure)-Phen (dure)

L'ajout de Phen déplace le pH optimum de séparation vers les pH acides. Le degré de séparation a remarquablement diminué.

Le mélange extrait donc préférentiellement le cadmium(II).

Système STTA(molle)-Bu₃P(molle)

L'affinité de la STTA pour le zinc(II) est légèrement supérieure à celle du cadmium(II).

L'ajout de Bu₃P inverse cette affinité puisque le mélange d'extractants extrait préférentiellement le cadmium(II).

Système STTA (molle)-Phen (dure)

L'ajout de Phen favorise plus l'extraction du cadmium que celle du zinc.

L'effet de masquage de la Phen est beaucoup plus marqué sur le zinc(II) que sur le cadmium.

Dans ce cas, la Phen permet d'une part d'engendrer un synergisme lors de l'extraction du cadmium, d'autre part de masquer l'extraction du zinc(II) grâce à la formation du complexe Zn(Phen)²⁺. Ces propriétés permettent la séparation du zinc et du cadmium.

Discussion et interprétation

Afin d'utiliser les notions d'acides et de bases durs ou mous, plusieurs paramètres ont été introduits pour exprimer la constante (K) de formation du composé AB (A : acide de Lewis et B : base de Lewis) :

$$\log(K) = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$$

où S est le facteur correspondant à la force de la base ou de l'acide et σ , le facteur correspondant à la "mollesse" de ces derniers.

Afin de pouvoir déterminer K, il est nécessaire d'avoir une échelle permettant d'évaluer la "dureté" ou la "mollesse" des acides et bases de Lewis. De plus, il est important ici de considérer que nous avons affaire à des ligands polydentés. A cet effet Kawamoto et coll. [78] ont proposé deux expressions pour S et σ tenant compte de ces paramètres :

$$S_A = -\frac{2\Delta S_{h^{\circ}}}{2,3.R}$$

$$\sigma_A = \frac{\Delta H_{f^{\circ}}}{2,3.RT}$$

avec $\Delta S_{h^{\circ}}$: Entropie d'hydratation.

$\Delta H_{f^{\circ}}$: Chaleur de formation de l'ion métallique (en phase aqueuse).

Ces paramètres permettent de classer les différents composés en fonction de leur "dureté" et de leur "mollesse". Sachant qu'un acide mou (dur) s'associera plus facilement avec une base molle (dure), toutes les données présentées dans les tableaux I-14 et I-15 permettent d'expliquer les résultats des différentes extractions.

Tableau I-14 : Paramètre de dureté (mollesse) des extractants considérés.

Agent chélatant	S_B	σ_B
TTA	0,312	0,101
STTA	0,260	0,287
phen	0,257	0,093

Agent chélatant (du plus mou au plus dur) : STTA(molle) >> TTA = Phen (dure).

Métal (du plus mou au plus dur) : Cd^{2+} >> Zn^{2+} (l'ordre est identique pour les complexes $M(Phen)^{2+}$).

Le tableau I-16 montre que le paramètre de mollesse de Cd^{2+} est plus fort que celui de Zn^{2+} .

Tableau I-15 : Comparaison de la dureté (mollesse) des cations métallique Zn^{2+} et Cd^{2+} .

M^{2+} ou MS^{2+}	S_A	σ_A	σ_A / S_A	$\Delta\sigma_A / S_A$
Zn^{2+}	32,2	-26,6	-0,826	0,378
Cd^{2+}	28,1	-12,6	-0,448	
$Zn(phen)^{2+}$	23,9	-24,1	-1,01	0,463
$Cd(phen)^{2+}$	20,9	-11,4	-0,547	

Le paramètre de force de Zn^{2+} est lui, plus important que celui de Cd^{2+} . De plus la TTA est un ligand plus fort que STTA et Phen, ce qui explique que la TTA soit un meilleur extractant pour Zn^{2+} que pour Cd^{2+} . Ce mécanisme est illustré par l'équation ci-dessous :



La nature relativement dure du TOPO est une des conditions favorables à l'extraction de zinc(II), plus dur que le cadmium(II), en présence de TTA (extractant relativement dur). Cependant, l'addition de Phen (dur) favorise l'extraction du zinc(II) plutôt que le cadmium(II), quel que soit le ligand TTA ou STTA. Les auteurs expliquent cela par l'ajout du ligand au sein de la sphère interne du métal, créant ainsi un complexe plus hydrophobe. Cependant, l'addition de Phen est une petite aide à l'extraction du zinc(II) en présence de TTA ou de STTA, cela bien que la Phen soit plutôt considérée comme un ligand dur (tableau I-15). Pour expliquer ce phénomène de synergisme causé par la Phen, les auteurs proposent l'équation ci-dessous, dans laquelle l'espèce modifiée $M(\text{phen})^{2+}$ agit comme un acide de Lewis :



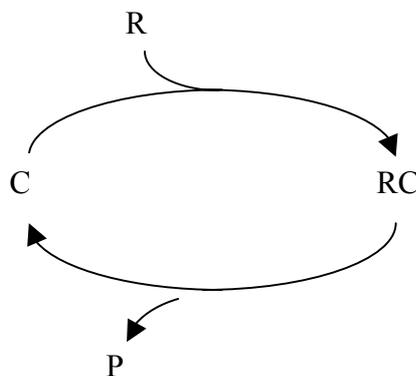
Ainsi l'espèce $M(\text{Phen})^{2+}$ fait office de nouvel acide de Lewis, ce qui lui confère de nouvelles propriétés suivant la théorie HASAB (tableau I-16). Cela permet d'accroître la différence entre les paramètres $\left(\frac{\Delta\sigma_A}{S_A} \right)$ de "mollesse" des complexes du zinc(II) et celui du cadmium(II).

V.1.2. CONCLUSION

La sélectivité de l'extraction par des chélates peut être contrôlée en modifiant le type de complexe à extraire grâce à un ligand auxiliaire (ici Phen). Ainsi, on peut exacerber ou au contraire diminuer l'affinité d'un métal vis-à-vis d'un extractant.

V.1.3. PHENOMENE DE CATALYSE

La catalyse correspond à une accélération de la cinétique d'une réaction chimique par addition d'une substance qui n'est pas consommée de façon substantielle et qui ne modifie pas l'équilibre de la réaction. On considère généralement que cette substance, appelée catalyseur et notée (C), forme des liaisons chimiques avec un ou plusieurs des réactifs (R). Le complexe intermédiaire formé (RC) est souvent hautement réactif et non observable. Il est une passerelle pour la conversion des réactifs en produits (P). La catalyse peut donc être schématisée par le cycle suivant [79] :



Lorsque la catalyse a lieu dans une seule phase, liquide ou gazeuse, on parle de catalyse homogène. Quand deux phases sont mises en jeu, on parle de catalyse hétérogène. C'est le cas en extraction liquide-liquide.

V.2. DIFFERENTS MELANGES POSSIBLES

Dans la suite de ce travail, nous avons recherché des systèmes d'extractants susceptibles d'extraire le nickel(II) en milieu acide en un temps relativement court. Cependant nous ne nous sommes pas intéressés uniquement au nickel(II), mais à tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches.

En ce qui concerne les métaux de transition et plus particulièrement le nickel, l'association d'un extractant acide agissant par échange cationique et d'un extractant solvatant semble le mélange le plus approprié. En effet, il se forme ainsi une espèce neutre susceptible d'être extraite par solvatation.

Nous avons classé les systèmes d'extractants par classe de composés et par type de fonction extractive.

V.2.1. SYSTEME HYDROXIME OU OXIME – ACIDE ORGANOPHOSPHORE

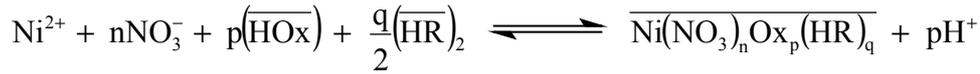
Dans cette catégorie nous classerons les mélanges d'extractant en fonction de la nature de l'oxime ou l'hydroxyoxime considérée. Nous aborderons ici essentiellement la LIX 63 (hydroxyoxime) et la EHO (oxime).

V.2.1.1. LA LIX 63

Elizalde et coll. [80] ont étudié l'effet d'un mélange de 5-8- diéthyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX 63) de pKa compris entre 13,3 [81] et 17 [82] et d'acide bis-(2-éthylhexyl phosphorique) (D₂EHPA) de pKa=3,5 [83] ou d'acide di-n-octylphosphinique (H[DOP]) de pKa=5,3 [83] dans le toluène. Il s'agit d'un mélange d'extractants chélatants. Comme dans le cas du mélange LIX 63-acide carboxylique [84], les auteurs ont trouvé une relation linéaire entre l'effet de synergie et le pKa des extractants acides utilisés. En l'occurrence ici, plus le pKa de l'ester organophosphoré est faible, plus le coefficient de synergisme du mélange est élevé. Cependant, c'est l'hydroxyoxime qui agit en tant qu'échangeur cationique. Dalton et coll. [85] explique que ce phénomène peut être dû à l'augmentation de l'acidité du proton de l'hydroxyoxime dû à la solvatation du métal considéré par le groupement donneur, en l'occurrence l'atome d'azote. A titre d'exemple, R.R. Schwarts [86] a montré que les complexes du type Ni(Oxime)₂(acide)₂ ne se forment que pour des acides dont le pKa est compris entre 1,5 et 4,7. En dessous de ces valeurs, l'acide est dissocié et ne forme pas le complexe souhaité. Pour des valeurs supérieures à 4,7 aucune complexation n'est observée. Il est donc nécessaire que l'acide soit sous sa forme neutre, ce qui prouve que l'échangeur cationique est bien l'oxime.

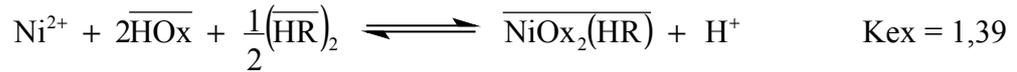
Le système LIX 63 - D₂EHPA est ici la meilleure association.

En milieu nitrate, le mécanisme d'extraction trouvé est le suivant :



où HOx représente la LIX 63 et HR l'ester organophosphoré.

Pour le système LIX 63 – H[DOP] (à 0,050 mmol.L⁻¹ chacun), les auteurs obtiennent un coefficient de synergisme de 7,30 et un pH_{1/2} de 1,13. Les différentes droites logD = f(pH) obtenues en faisant varier les concentrations de LIX 63 et de H[DOP] permettent d'obtenir la stœchiométrie du complexe majoritaire extrait : NiL₂(HR), ainsi que la réaction d'extraction associée.



Un autre complexe a aussi été postulé. Il s'agit du complexe Ni₂(NO₃)₂L₂(HR), extrait suivant la réaction :



Comme nous l'avons dit précédemment, c'est la LIX 63 qui tient ici le rôle d'échangeur cationique.

Pour le mélange LIX 63-D₂EHPA, à 0,050 mmol.L⁻¹ chacun, les auteurs [80] ont obtenu un coefficient de synergisme de 9,16 pour un pH_{1/2} de 0,20.

Les complexes postulés sont au nombre de deux :



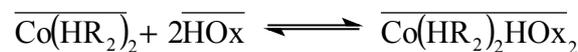
Pour sa part, Preston [47] obtient pour l'extraction du nickel et du cobalt en présence de NH₄NO₃ (1,00 mol.L⁻¹) dans le xylène, à 20°C, un pH de demi-extraction de -0,61. Par rapport au D₂EHPA seul, cela permet donc d'améliorer significativement l'extraction du nickel. L'écart entre la valeur du pH_{1/2} et celle déterminée par Elizalde [80] est dû à la concentration plus forte de D₂EHPA utilisé par Preston. Pour le cobalt, les résultats sont du même ordre, puisque dans les mêmes conditions on obtient un pH de demi-extraction de 0. Pour le nickel, le synergisme obtenu avec un nouvel extractant HL est expliqué par la réaction suivante :



Avec HR : D₂EHPA et HOx : LIX 63

Le complexe Ni-D₂EHPA passe du vert pomme au bleu turquoise en présence d'un donneur de type -N.

Pour le cobalt, la réaction est la suivante :



Le complexe du cobalt passe d'une géométrie tétraédrique (bleu) à une géométrie octaédrique

(rose).

Ici par contre, c'est le D₂EHPA (pK_a = 3,5) qui est l'échangeur cationique. Cela est sûrement dû à son pK_a plus faible que celui de la LIX 63 (pK_a=13,3).

Que ce soit pour l'extraction par le mélange LIX 63-H[DOP] ou EHO-D₂EHPA la dés-extraction du nickel est réalisée à l'aide d'une solution d'acide nitrique de concentration 4,0 mol.L⁻¹.

Pour tous les systèmes précédemment étudiés, le phénomène de synergisme s'accompagne d'un antagonisme cinétique. En effet, les auteurs [80, 47] ont pu observer une augmentation du temps d'extraction. Ce dernier passe de quelques minutes pour atteindre l'équilibre lorsqu'ils utilisent l'acide organophosphoré seul, à près de 10 heures lorsqu'ils utilisent le mélange des deux extractants.

En présence d'acide organophosphoré mélangé à la LIX 63, on obtient une très forte synergie. Cependant, l'inconvénient majeur est, semble-t-il, lié directement à l'hydroxyoxime. En effet, en présence de LIX 63, quel que soit l'acide organophosphoré considéré, la cinétique est extrêmement lente, puisque le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de l'ordre de plusieurs heures.

V.2.1.2. LA EHO

En association avec cette oxime, nous distinguerons deux familles d'acides organophosphorés : les organophosphorés oxygénés et soufrés.

V.2.1.2.a EN PRESENCE D'ACIDE ORGANOPHOSPHORE OXYGENE

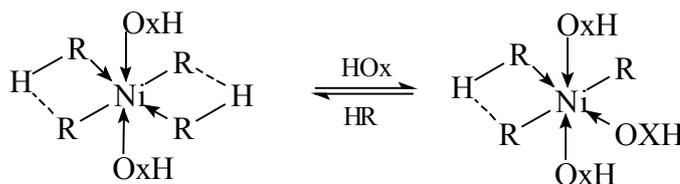
La synergie obtenue pour le nickel(II) et le cobalt(II) avec l'oxime 2-éthylhexanal et un acide organophosphoré oxygéné, est moins importante que celle obtenue avec le système précédent (LIX 63-D₂EHPA). Cependant la cinétique est beaucoup plus rapide. C'est là le point fort de ces systèmes. En effet, pour le système EHO-D₂EHPA, le temps d'extraction du nickel (pour atteindre l'équilibre) est inférieur à 5 minutes à 25 °C [61,26].

Pour le nickel en milieu nitrate d'ammonium, l'association du D₂EHPA avec la EHO permet d'obtenir une valeur de pH de demi-extraction de 1,58; elle est de 1,99 pour le cobalt [61]. Les complexes du nickel mis en évidence par Preston sont : Ni(HR₂)₂HOx₂ et Ni(HR₂)R(HOx)₃, où HOx représente l'oxime et H₂R₂ l'acide organophosphoré.

Le mécanisme d'extraction général déterminé par Preston peut être représenté par l'équation ci-dessous :



Les valeurs de n et m sont respectivement égales à 1,5 et 2,4. L'écart à la valeur entière 2 est expliqué par l'existence de deux complexes différents en équilibre :



Cet échange de ligand permet une stabilisation du complexe formé, car l'intensité du champ cristallin engendré par le ligand oxime est plus importante que celle de R. (complexe : d^8).

En présence d'octanal oxime ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) et de D_2EHPA ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) pour $pH_{1/2}$ de 1.34, la stœchiométrie déterminée par Preston [22] est $MR_2(HOx)_4$ ($M = Ni$ et $HOx =$ octanal oxime) de géométrie octaédrique.

Redden et coll. [26] ont montré qu'en présence du mélange EHO à 3 mol.L^{-1} et D_2EHPA à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, une augmentation de la température favorisait la cinétique d'extraction du nickel mais engendrait une diminution du pourcentage d'extraction.

De plus, ces mêmes auteurs ont remarqué qu'entre 40 et 50°C , dans une solution d'acide organophosphoré, l'oxime était instable et se dégradait en ions ammonium et phosphate. Ces derniers précipitent sous forme de cristaux NH_4Cl et $NH_4H_2PO_4$. De même, en milieu acide chlorhydrique très concentré, l'oxime est dégradée en aldéhyde suivant la réaction :



avec R : $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)$

Afin d'éviter que l'oxime se dégrade en milieu acide, les auteurs ont testé 3 autres oximes : l'heptyl, l'octyle et la decyle oxime (DOX). Ils concluent d'abord à la non-influence du nombre d'atomes de carbone de l'oxime sur l'extraction du nickel. En effet, les trois oximes donnent des résultats identiques en ce qui concerne le taux d'extraction. Même si ces trois oximes sont instables en milieu acide chlorhydrique, Redden et coll. constatent toutefois que plus le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyl est important, plus l'oxime est stable. Dans notre cas, la DOX est donc l'oxime la plus stable en milieu fortement acide.

Par ailleurs, Redden et coll. [26] ont associé à l'oxime d'autres types d'extractants, utilisés à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ (sauf indication contraire). Ils ont testé :

- 1) Acide di(2-éthylhexyl) phosphate mélangé aux esters mono et dihydrogène phosphate.
- 2) Acide mono(2-éthylhexyl) phosphorique.
- 3) Acide mono(2-éthylhexyl)benzyl phosphorique.
- 4) Acide octylphényl phosphate mélangé aux esters mono et dihydrogène phosphate.
- 5) lauryl de Sulfate de sodium ($NaC_{12}H_{25}SO_4$: 10 g.L^{-1}).
- 6) Dioctyl sulfosuccinate (10 g.L^{-1}).
- 7) Di(tridécy) sulfosuccinate (10 g.L^{-1}).

Chacune de ces espèces améliore l'extraction par rapport au D_2EHPA ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) seul. Le temps d'extraction du nickel varie dans ces conditions de 60 à 80 minutes pour une

concentration de métal variant de 36 à 38 g.L⁻¹. Toutefois NaC₁₂H₂₅SO₄ et les aérosols 6 et 7 conduisent à une émulsion stable qui pose problème lors de la séparation des phases organique et aqueuse et favorise la dégradation de l'oxime.

D'autres organophosphorés sont susceptibles d'être de bons additifs afin d'améliorer à la fois la cinétique et la thermodynamique de l'extraction [26].

Désextraction

D'après Redden et coll. [26], il est nécessaire d'utiliser des solutions à 5 mol.L⁻¹ d'acide chlorhydrique ou 8 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique lorsque l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) s'effectue avec un mélange de D₂EHPA et de LIX 63 (oxime chélatante).

V.2.1.2.b ACIDE ORGANOPHOSPHORE SOUFRE

Caldenty-Navick et coll. [87], considérant la théorie des acides et des bases "durs" et "mous", constatent que les métaux tels que le magnésium(II), l'aluminium(III), le manganèse(II), le chrome(III), le fer(III) et le cobalt(III) sont des acides durs alors que le fer(II), le cobalt(II), le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) sont plutôt des acides mous. Or, les acides mous forment préférentiellement des liaisons avec les bases molles. Ils préconisent donc d'utiliser une base (HL') molle (extractant mou), tels que les acides dithio ou monothio phosphoriques. Ils ont ainsi utilisé l'acide o,o-bis(alkyl)phosphorodithioïque ou la base conjuguée. Cependant, les composés dithio phosphoriques sont peu stables dès que la température est supérieure à 30°C [88]. Il est donc préférable de s'orienter vers des composés monothioïques.

Ce type d'extractant est sensible aux différents milieux avec lesquels il est contacté et essentiellement les milieux acides, susceptibles de provoquer une hydrolyse.

Jusqu'à 65 °C, l'hydrolyse de l'acide o,o-bis(2-éthylhexyl)phosphoromonothioïque peut être négligée (elle est inférieure à 8%). Les produits d'hydrolyse en phase aqueuse sont l'acide orthophosphorique et d'autres acides phosphorés.

Après un contact de 3 mois à 85 °C, cinq composés ont été observés en phase organique : l'acide o,o-bis(2-éthylhexyl)phosphoromonothioïque, l'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique et trois autres composés qui semblent être le o,o,o-trialkylphosphorothioate (C₂H₅O)₃P=S, le o,o,s-trialkylphosphorothiate (C₃H₇O)₂P(=O)SR, et l'acide 2-éthylhexyl phosphorique (RO)P(=O)(OH)₂.

Pour une solution très acide, l'acide o,o-bis(alkyl) phosphoromonothioïque seul n'extraît pas le nickel et le cobalt. Il a donc été proposé de l'associer à un autre extractant, tel qu'une oxime (la EHO par exemple). Les auteurs ont alors observé un effet de synergisme lorsqu'ils associent un acide organophosphoré avec une oxime non chélatante, la EHO dans le kérosène (tableau I-16).

Tableau I-16 : pH de demi-extraction de différents métaux en fonction de l'extractant ou du mélange d'extractant.

HE : Acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique

HR' : acide o,o-bis(2-éthylhexyl)phosphoromonothioïque

HR'' : acide o,o-bis(2-éthylhexyl)phosphorodithioïque;

HOx : Oxime de 2-éthylhexanal

(a) : [61]

(b) : initialement la phase aqueuse contient 0,05 mol.L⁻¹ de cation métallique dans 1,0 mol.L⁻¹ de (H, Na)₂SO₄;

HA', HA'' et HOx sont en solution dans le kérosène.

Extractant (0,5 mol.L ⁻¹)	pH _{1/2}						
	MOU				DUR		
	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺
HR (a)	4,1	3,7	2,9	1,4	1,5	2,8	3,8
HR' (b)	3,3	2,9	< 0	0,3	1,4	3,1	3,4
HR'' (b)	0	0	< 0	0	> 3	3,0	> 4
HR + HOx (a)	1,6	2,0	1,0	1,6	1,5	2,0	3,7
HR' + HOx (b)	0,4	1,3	< 0	1,0	1,7	> 3	3,8

La synergie est expliquée par la formation d'un complexe mixte :



L'acide organophosphoré soufré est l'échangeur cationique.

La stœchiométrie déterminée est NiR'(HR'₂)(HOx)₃ pour les conditions suivantes : [Ni(II)]=2.10⁻³ mol.L⁻¹ et [HR']=[HOx]=0,15 mol.L⁻¹. Cette stœchiométrie est la même que celle déterminée par Preston [61] avec le mélange EHO-acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique. Cependant Cote et coll. [87] ont montré que pour un pH de 1,7 et avec un excès de EHO, la stœchiométrie métal / acide organophosphoré était de 1/2, ce qui suggère que suivant les conditions d'extraction il peut exister plusieurs types de complexes.

Du point de vue de la cinétique, l'extraction n'est pas très rapide puisque le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes. Ainsi, pour des pH de 0,7 et 0,9 et des concentrations de [Ni(II)] = 2,0.10⁻³ mol.L⁻¹ dans [(H, Na)ClO₄] = 0,2 mol.L⁻¹ et [HR'] = [HOx] = 0,2 mol.L⁻¹ dans le dodécane, l'équilibre est atteint au bout de 55 minutes environ, alors qu'à pH 1,2 il est atteint au bout de 25 à 30 minutes. Ces valeurs sont moins importantes que celles trouvées pour le mélange LIX 65N-acide versatique 911 [89] et LIX 63 - acide carboxylique [90].

V.2.1.2.c AUTRES OXIMES

Afin d'améliorer les performances d'extraction, certains auteurs ont étudié l'influence de la structure des différents extractants utilisés.

Ainsi, Preston [61] a étudié l'extraction de métaux par un mélange d'acide organophosphoré et d'oxime non chélatante. Lors de l'extraction du nickel (II) par ce type de mélange (D₂EHPA et

oxime), le facteur prédominant pour l'oxime est l'encombrement stérique. En effet, moins l'oxime est encombrée, mieux le nickel est extrait. Ce facteur s'oppose au caractère donneur d'électron de l'oxime -légèrement favorisé par la présence de groupement alkyl- qui devrait être le facteur prépondérant dans ce type d'extraction.

Ainsi, en présence de D₂EHPA et d'oxime, C₇H₁₅-CNHOH, le pH de demi-extraction du nickel a pour valeur 1,34, alors qu'en présence de (CH₃)₂CH-CNOH-(CH₃)₂CH, oxime beaucoup plus encombrée, il augmente jusqu'à 4,15.

Preston a toutefois montré que, lors de l'extraction par un mélange mixte d'acide organophosphoré et d'oxime non chélatante, le substituant hydrocarboné de l'oxime est apporté en même temps que le ligand organophosphoré à proximité du complexe mixte, ce qui engendre un fort encombrement stérique, à moins que le substituant alkyle soit un atome d'hydrogène. De plus, si le substituant alkyle n'est pas un atome d'hydrogène (aldoxime), il y a d'importantes interactions stériques entre ce dernier et le groupe hydroxyle de l'oxime quand il adopte une conformation dans laquelle les interactions avec le ligand organophosphoré sont minimisées.

En revanche, dans le cas des composés organophosphorés, l'introduction d'un groupe attracteur d'électron permet de diminuer le pH_{1/2} du nickel. En effet, les groupements très polaires (-CF₃ ou -NO₂) sont de forts accepteurs d'électrons. Ils affaiblissent ainsi la liaison hydrogénée OH de l'organophosphoré, favorisant ainsi la perte du proton. On passe alors, pour le nickel(II) (0,1 mol.L⁻¹) d'une valeur de pH_{1/2} de 1,58 pour le mélange D₂EHPA (0,5 mol.L⁻¹) et EHO (0,5 mol.L⁻¹) à 0,35 pour le mélange D₂EHPA et d'acide 2,2,2-trifluoroéthyl 4-(4,4,3,3-tétraméthylbutyl)phénylphosphorique (0,5 mol.L⁻¹) (Figure I-13). Pour le cobalt, le pH_{1/2} passe respectivement de 1,99 à 0,71, en milieu nitrate d'ammonium (1 mol.L⁻¹).

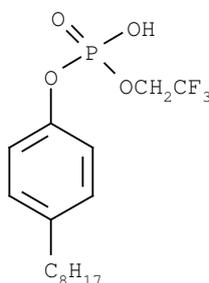


Figure I-13 : acide 2,2,2-trifluoroéthyl 4-(4,4,3,3-tétraméthylbutyl)phénylphosphorique.

V.2.1.2.d CONCLUSION

L'association d'un organophosphoré et d'une oxime permet l'extraction du nickel par un échange cationique du proton de l'organophosphoré suivi d'une solvataion du complexe formé par l'oxime. L'association de ces deux extractants ne semble pas être sensible à la nature du sel de fond, contrairement à l'oxime seule (vis à vis des ions chlorure). Le synergisme obtenu permet une extraction en milieu plus acide. Nous obtenons également une catalyse par rapport à l'utilisation de l'oxime seule. Cette catalyse est d'autant plus marquée que l'on utilise, associé à l'oxime EHO, un acide organophosphoré oxygéné.

V.2.2. SYSTEME OXIME - ACIDE CARBOXYLIQUE

Les oximes ou les hydroxyoximes peuvent aussi être associées à des acides carboxyliques afin d'améliorer la thermodynamique et la cinétique d'extraction du nickel.

Preston et coll. [22] ont étudié différents mélanges d' α -hydroxyoximes (ou d'oximes) et d'acides carboxyliques. Ils ont pu mettre en évidence le mécanisme d'extraction suivant :

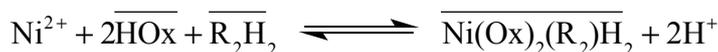


HOx : Oxime

H₂R₂: Acide carboxylique

Quel que soit l'extractant, le pH de demi extraction n'est jamais inférieur à 1,3 et se situe plus généralement aux alentours de 2.

Flett et coll. [91], qui ont étudié l'extraction du nickel par un mélange de LIX 63 et d'acide carboxylique, admettent pour leur part le mécanisme suivant :



Ils ont montré [91] que le complexe extrait Ni(HOx)₂(R₂)H₂ avait une géométrie octaédrique.

Castresana et coll. [84] se sont intéressés à la stœchiométrie du complexe nickel lorsque ce dernier est extrait dans l'hexane par un mélange de α -hydroxyoxime (HOx) et d'acide laurique (RH). En présence d'oxime seule, le spectre UV montre la présence d'un complexe plan carré de type Ni(Ox)₂. L'ajout d'acide laurique entraîne un changement de couleur -passage de rouge à vert- ce qui est la preuve que le nickel est extrait par le mélange d'extractants. Une géométrie octaédrique est alors postulée pour le complexe du nickel. Un seul type de complexe semble être présent en solution.

La stœchiométrie proposée pour ce complexe est : Ni(Ox)₂(RH)₂.

Malgré le fort synergisme obtenu, la cinétique d'extraction est relativement lente. Flett et coll. [91] postulent que la lenteur de la cinétique a pour origine un phénomène interfacial impliquant l'acide et l'ion métallique. Les mesures interfaciales ont effectivement montré que l'acide laurique était plus actif en surface que l' α -hydroxyoxime. Il semble donc que la lenteur de la cinétique d'extraction soit causée par la formation d'une interface solide contenant le nickel et agissant comme une barrière au transfert de masse.

V.2.3. INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES EXTRACTANTS

Comme précédemment, la structure des extractants a une influence directe sur l'extraction du nickel.

Castresana et coll. [84] ont pu montrer qu'il existait, comme dans le cas des extractants organophosphorés, une relation linéaire entre le coefficient de synergisme SC et le pKa de l'acide carboxylique utilisé dans le mélange contenant la LIX 63.

Ils ont aussi mis en évidence que seul le complexe Ni(Oxime)₂(Acide)₂ (Figure I-14) existe pour les acides carboxyliques dont le pKa est compris entre 1,5 et 4,7. Si le pKa est trop

faible, l'acide est sous forme dissociée et on forme le nickel carboxylate non extractible. Par contre, si le pKa est trop grand, l'acide n'est pas coordonné au complexe nickel-oxime.

Pour expliquer l'accroissement du synergisme lorsque le pKa de l'acide diminue, les auteurs ont montré que le complexe était, de par sa structure octaédrique (Figure I-14), stabilisé par les liaisons hydrogène intermoléculaires entre l'oxime et l'acide carboxylique. Ainsi, plus l'acide a un pKa faible, plus il apparaîtra sous forme dissociée et plus il lui sera facile de former des liaisons intermoléculaires entre l'hydrogène de l'oxime et l'oxygène de l'acide.

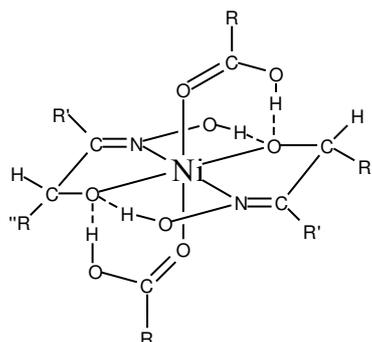


Figure I-14 : Structure du complexe Ni(oxime)₂(acide carboxylique)₂.

Les coefficients de synergisme et les pH_{1/2} pour le nickel sont reproduits dans le tableau I-17.

Tableau I-17 : Valeurs du pH_{1/2} et du coefficient de synergisme pour l'extraction du nickel(II) (nitrate de nickel) par un mélange d'extractants de concentrations égales (0,050 mol.L⁻¹) dans le toluène.

Système extractant	pH _{1/2}	Coefficient de synergisme (SC)
LIX 63 / Acide hexanoïque	3,27	3,02
LIX 63 / Acide laurique	3,19	3,18
LIX 63 / Acide α-bromolaurique	1,46	6,64
LIX 63 / 2-thiododecylacétique	2,31	4,94
LIX 63 / Acide benzoïque	2,51	4,54
LIX 63 / Acide toluïque	2,78	4,00
LIX 63 / 3-(2-hexadécyl)-5-méthyl-salicylique	1,37	6,82

Pour sa part, Preston [22] a étudié l'influence de plusieurs oximes non chélatantes associées aux acides 2-bromodécanoïque, n-décanoïque et versatique 10 lors de l'extraction du nickel(II). Ses résultats montrent qu'en ce qui concerne l'oxime, le facteur qui prédomine lors de l'extraction du nickel, est l'encombrement stérique, alors qu'on aurait pu plutôt prévoir le facteur électronique (effet donneur de type -N). Ceci s'explique par les restrictions qu'impose la liaison C=N de l'oxime et par sa faible longueur (0,13 nm). Cependant, il est important de rappeler que la chaîne carbonée de l'oxime doit être suffisamment longue pour que l'oxime soit soluble dans la phase organique et insoluble dans la phase aqueuse.

La comparaison des différents acides a montré que le caractère attracteur d'électrons

des groupements de l'acide, favorisait l'extraction du métal en exacerbant le caractère donneur de l'oxime, cela même si l'oxime est stériquement encombrée.

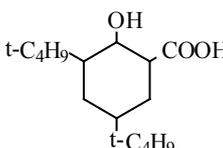
Ainsi, l'utilisation de l'acide perfluorooctanoïque mélangé avec l'oxime 2-éthylhexanal permet d'atteindre pour le nickel(II) un $pH_{1/2}$ de 0,61 et de 0,74 lorsqu'il est mélangé avec l'octanal oxime. Pour le cobalt, Preston obtient les valeurs suivantes : $pH_{1/2}=1,47$ (oxime de la 2-éthylhexanal) et $pH_{1/2}=1,56$ (l'octanal oxime).

Les complexes proposés par les auteurs sont : $NiR(HR_2)HOx_3$ et $Co(HR_2)_2HOx_2$.

Dans une étude plus récente, Preston et coll. [92] ont étudié l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cadmium(II) et du zinc(II) en présence d'acide alkylsalicylique et d'extractant neutre donneur de type -N, -S et -O.

Ces auteurs ont montré qu'il existait un effet de synergie lors de l'extraction du nickel et du cobalt, lorsqu'on utilise dans le mélange d'extractants un composé azoté donneur de type -N tel que l'ester de pyridinecarboxylate ou une oxime non chélatante.

A ces composés de type donneur -N est associé un extractant de type acide tel que l'acide 3,5-diisopropylsalicylique (DIPSA) qui permet d'accentuer l'effet de synergie. Les auteurs interprètent ce phénomène en incriminant l'encombrement stérique et le caractère attracteur d'électron du système benzénique associé au groupement carboxylique, ce qui rend les complexes formés $(MR_2(HR)_4$ ou $M_2R_4(HR)_4$ particulièrement peu solvatés. Ainsi, en présence d'un ligand adapté, on forme facilement les complexes MR_2HOx_2 , MR_2HOx_4 ou $MR_2(HR)_2HOx_2$. Le maximum d'effet synergique est obtenu, dans le xylène, pour l'acide

salicylique le plus encombré :  puisque $\Delta pH_{1/2}=2,76$ quand le donneur de

type -N est l'octanal oxime. Le $pH_{1/2}$, sans donneur -N, a pour valeur 5,80 pour l'extraction du nickel.

Des quatre métaux étudiés, le nickel est celui pour lequel l'effet de synergie est le plus marqué : $Ni(II) > Co(II) > Cd(II) > Zn(II)$. Cet ordre suit la valeur de la constante de stabilité des complexes formés lors de l'extraction avec les donneurs de type -N.

De plus, l'ajout de ligand (HOx) augmente considérablement la solubilité de l'acide salicylique dans le xylène. En effet, l'espèce $HRHOx$ formée est très soluble dans le xylène.

V.2.3.1. CONCLUSION

Le mélange oxime ou hydroxyoxime avec un acide carboxylique permet, grâce au caractère acide de ce dernier, d'obtenir de très forts synergismes. Cependant, lorsque l'on utilise des hydroxyoxime telle que la LIX 63, la cinétique est beaucoup trop lente. Il est alors nécessaire de s'orienter vers des oximes avec lesquelles la cinétique est plus rapide.

V.2.4. SYSTEME OXIME - COMPOSE SOUFRE

Nous entendons par composé soufré tous les extractants autres que les acides organophosphorés soufrés.

Osseo-asare et coll. [93] ont étudié le mélange LIX 63 et acide dinonylnaphtalène

sulfonique (HDNNS ou HD) dans l'hexane.

En présence de ces deux extractants, il existe un synergisme lors de l'extraction du nickel(II) et du cobalt(II). Pour un pH de 6, 50% du nickel(II) est extrait, alors qu'en présence de HDNNS seul, on atteint juste, pour ce même pH, 24% d'extraction.

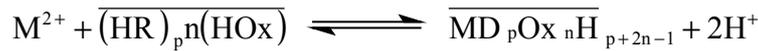
Le mécanisme d'extraction est un mécanisme interfacial faisant intervenir la formation de micelles. Le complexe extrait semble être du type $\overline{\text{Ni}(\text{HOx})_3\text{R}_2}$, où HOx et HR sont respectivement la LIX 63 et l'acide dinonylnaphtalène sulfonique. D'après les auteurs, à faible pH, l'oxime forme généralement des complexes sans se déprotoner.

Deux types de mécanisme d'extraction ont été postulés :

-Un premier, impliquant uniquement des micelles de HDNNS :



-Et un second, impliquant un synergisme et la formation de micelle HDNNS-LIX63 :



Les auteurs ont proposé un ratio de 3/2 pour le rapport $[\text{HOx}]/[\text{HR}]$ et 1/3 pour le rapport $[\text{M}]/[\text{HOx}]$ dans les micelles ; ils ont conclu que les micelles $\overline{(\text{HR})_p.n\text{HOx}}$ contenaient trois molécules d'oxime.

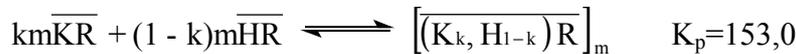
Savastano et coll. [94] ont aussi étudié le modèle cinétique de l'extraction du nickel (dans une solution aqueuse de $\text{KNO}_3\text{-HNO}_3\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2$) par le mélange LIX 63 et HDNNS dans l'hexane.

Deux types de catalyse interviennent : la catalyse par transfert de charge, due au fait que HDNNS est très actif à l'interface, comme le montrent les mesures de tension interfaciale, et la catalyse micellaire, due à la solubilisation de la LIX 63 et des ions métalliques par les micelles de HDNNS.

Pour le mécanisme qui met en jeu la catalyse par transfert de charge, les auteurs ont montré que HDNNS extrayait les ions potassium selon :



HDNNS, qui est un tensioactif très fort, va alors former des micelles inverses :



Ils ont ensuite montré que les micelles d'HDNNS solubilisait les molécules de LIX 63 selon la réaction :



avec $m = 7$ et $q = 3$.

Le monomère KR peut s'adsorber à l'interface :



Du fait de sa forte acidité, HDNNS s'ionise et charge négativement l'interface, ce qui favorise les interactions entre l'ion métallique et le sulfonate :



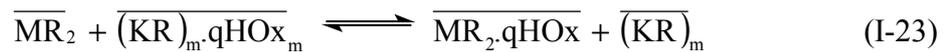
Les micelles d'HDNNS sont saturées par dix molécules d'eau. On forme alors avec le métal le complexe MD^+ :



Le complexe chargé a une forte probabilité d'être solubilisé par une micelle de son entourage, avec un micro-volume de phase aqueuse. Le complexe solubilisé va alors réagir avec HDNNS situé en palissade de la micelle pour former un complexe neutre à l'interface microscopique, entre la palissade et l'électrolyte solubilisé.



La micelle mise en jeu est une micelle mixte; les conditions sont donc favorables à ce que la LIX 63 chélate le métal :



Quand la micelle n'est pas mixte, il n'y a pas chélation :

Les étapes (I-20) (I-21) (I-22) et (I-23) du mécanisme d'extraction sont limitantes ; les autres réactions sont considérées comme étant à l'équilibre.

Il y a compétition entre les micelles pures et les micelles mixtes. Cette compétition permet la régénération des monomères de HDNNS et des micelles. Le monomère ainsi libéré peut se désorber à l'interface macroscopique, complétant ainsi le cycle de catalyse par transfert de phase.

On constate ici que la catalyse micellaire est une voie correcte pour améliorer la cinétique d'extraction des ions métalliques tels que le nickel(II).

Un des problèmes rencontrés par les auteurs est la dégradation de l'oxime en présence de l'acide fort (HDNNS). En effet, Keeney [95] a montré qu'en présence de HDNNS dans une solution d'acide nitrique HNO_3 , l'oxime subissait un « réarrangement de Beckman » [96] et se transformait en une amide secondaire suivant le mécanisme explicité figure I-15.

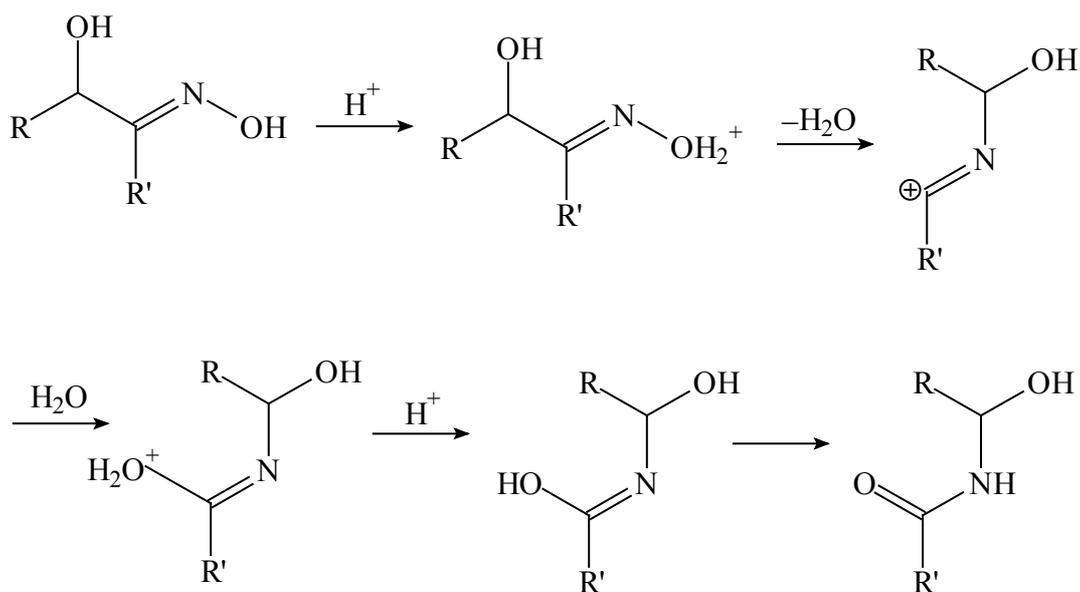
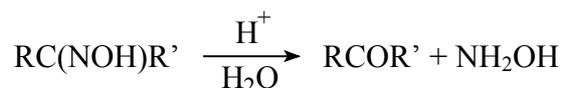


Figure I-15 : Réarrangement de Beckman avec une hydroxyoxime.

Puis, pour une forte concentration d'acide, il a observé une désoxyimination de la LIX 63 suivant la réaction ci-dessous :



De telles désoxyiminations ont aussi été observées pour l'oxime α -benzoïne [97] et la salicylaldoxime [98].

V.2.4.1. CONCLUSION

L'association du HDNNS et de la LIX 63, compte tenu de la dégradation de l'hydroxyoxime en présence de l'acide, n'est donc pas viable. Il est donc nécessaire d'envisager d'autres types de mélanges pour l'extraction du nickel(II)

V.2.5. SYSTEME ORGANOPHOSPHORE - HYDROQUINOLINOL

Lobana et coll. [99] ont mis à profit le mélange bis(diphénylphosphinyl)éthane (dpeO_2) avec la 8-hydroxyquinoline (HL) pour l'extraction quantitative des métaux de la série 3d. Le diluant est le chloroforme, le milieu aqueux est composé de nitrate pour le nickel et le fer, de chlorure pour le cobalt, de sulfate pour le zinc et d'acétate pour le cuivre. Le tableau I-18 ci-dessous présente les pH d'extraction en fonction des éléments étudiés avec l'extractant HL seul :

Tableau I-18 : Extraction de différents métaux par la 8-hydroxyquinoline.

	Concentration (mol.L ⁻¹)	pH	Concentration de HL (mol.L ⁻¹)	Pourcentage d'extraction (%)	Dés extraction
Ni	10 ⁻³	6,0	0,08	98,5	HCl
Co	10 ⁻³		0,1		
Cu	10 ⁻³		0,07		
Zn	9,09.10 ⁻⁴		0,15		
Fe				82	HNO ₃

L'équation de l'extraction du fer(III) en milieu KSCN avec HL seul est la suivante :



L'extraction du fer augmente avec la concentration de HL.

L'extraction des métaux divalents (Co, Ni, Cu et Zn) par HL seul, est décrite par la réaction :



avec X : Cl, NO₃, CH₃COO, ½SO₄

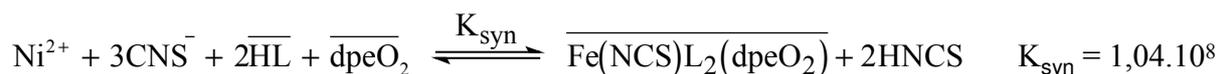
Les espèces extraites sont du type ML₂.H₂O pour le cobalt, le cuivre et le zinc, et Ni(L)(NO₃).H₂O pour le nickel.

Avec dpeO₂ seul, le cobalt et le nickel ne sont pas extraits, tandis que pour le fer(III), le cuivre(II) et le zinc(II), les résultats sont sensiblement identiques à ceux obtenus avec HL. L'association de dpeO₂ et HL améliore l'extraction, comme on le voit sur dans le tableau I-19.

Tableau I-19 : Comparaison de l'extraction de différents métaux par le mélange dpeO₂ – HL, pH=7.

	Concentration (mol.L ⁻¹)	[dpeO ₂] (mol.L ⁻¹)	[HL] (mol.L ⁻¹)	pourcentage d'augmentation (%) par rapport aux extractants seuls	Pourcentage d'extraction (%)
Ni	5,00.10 ⁻⁴	0,05	0,05	13	≈100
Co			0,09	11	
Cu			0,005	18	
Zn			0,01	18	
Fe	1,79.10 ⁻⁴	0.01	0.003	16	98

La combinaison de HL et de depO₂ pour l'extraction du fer(III) permet d'extraire au même pH (pH=6) 98 % du fer. Le mécanisme peut être décrit par la réaction :



L'extraction synergique des métaux divalents est la suivante :



Les espèces extraites sont présentées dans le tableau I-20.

Tableau I-20 : Stœchiométrie des complexes extraits par le mélange dpeO₂ – HL.

Espèce extraite par HL + dpeO ₂	K _{syn}
Ni(NO ₃)L(dpeO ₂)	1,22.10 ⁵
CoL ₂ (dpeO ₂)	4,91.10 ⁵
CuL ₂ (dpeO ₂)	2,41.10 ⁸
ZnL ₂ (dpeO ₂) ₂	3,86.10 ⁶
Fe(NCS)L ₂ (dpeO ₂)	1,04.10 ⁸

Pour le cobalt et le nickel, la variation de la concentration de dpeO₂ n'a aucun effet sur le pourcentage d'extraction.

Le remplacement de dpeO₂ par le ρ₂P(O)(CH₂)₄P(O)ρ₂ ne provoque aucune différence dans le pourcentage d'extraction. Donc l'augmentation de la longueur de chaîne de deux à quatre atomes de carbone n'engendre pas d'effet synergétique ou d'antagonisme supplémentaire.

V.2.5.1. CONCLUSION

Même si on obtient un léger synergisme thermodynamique lors de l'association acide organophosphoré - hydroquinolinol, le pH d'extraction du nickel est bien trop élevé pour que, dans le cadre de ce travail, ce mélange soit retenu.

V.2.6. SYSTEME ORGANOPHOSPHORE – PYRAZOL (OU HOMOLOGUE)

Preston et coll. [100] se sont aussi intéressés aux mélanges d'extractant comprenant un ester de pyridinecarboxylate (Figure I-16) et un acide organophosphoré.

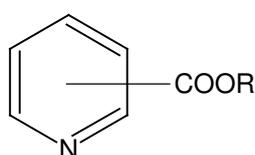


Figure I-16 : Formule générale d'un ester de pyridinecarboxylate.

Ils ont pu constater qu'il existait une synergie lorsqu'ils additionnaient le 2-éthylhexyl 4-pyridinecarboxylate ($0,20 \text{ mol.L}^{-1}$) au D_2EHPA ($0,20 \text{ mol.L}^{-1}$) dans du toluène, pour l'extraction du nickel ($0,20 \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution de nitrate de sodium ($0,40 \text{ mol.L}^{-1}$). En effet, en présence de D_2EHPA seul, le pH de demi-extraction est de 4,5, alors qu'avec le mélange on atteint la valeur de 2,4.

Dans ces conditions, le complexe extrait par le D_2EHPA est un complexe de stœchiométrie : $Ni(HR_2)_2(H_2O)_2$. La synergie obtenue lorsque les auteurs ajoutent l'ester de pyridinecarboxylate (L), résulte du remplacement des molécules d'eau par le ligand donneur de type -N. Le complexe extrait a alors la stœchiométrie : $Ni(HR_2)_2L_2$.

Au contraire, dans le cas du calcium, le ligand D_2EHPA solvate entièrement le calcium pour donner le complexe $Ca(HR_2)_2(HR)_2$ et l'ajout d'ester pyridinecarboxylate n'entraîne pas d'amélioration de l'extraction. Cela s'explique par l'indifférence du cation métallique pour les ligands donneurs de type -N.

Trois types de diluants ont été étudiés et classés en fonction du pourcentage de composé aromatique :

- 1) Shellsol K : 0% d'aromatique
- 2) Shellsol 2325 : 20% d'aromatique
- 3) Shellsol AB : 100% d'aromatique

Dans tous les cas, l'équilibre est atteint au bout de 5 minutes.

Les auteurs ont trouvé que le solvant Shellsol K donnait, à $pH = 3$, avec le mélange D_2EHPA ($0,35 \text{ mol.L}^{-1}$) et isodécyl 3-pyridinecarboxylate ($0,35 \text{ mol.L}^{-1}$), le meilleur pourcentage d'extraction (Shellsol AB < Shellsol 2325 < Shellsol K). Cet ordre correspond à l'ordre inverse du pourcentage de composés aromatiques contenus dans le diluant. Ce résultat est expliqué par les interactions des composés aromatiques avec les extractants, qui diminuent la disponibilité de ces derniers pour le métal.

Le mélange qui donne les meilleurs résultats est le mélange D_2EHPA et 4-pyridinecarboxylate, qui permet d'extraire jusqu'à 93 % du nickel.

Malgré les pH relativement élevés pour l'extraction du nickel ($pH > 2$), Preston s'est intéressé à la structure des extractants afin d'améliorer la thermodynamique de l'extraction.

Pour un groupement alkyle donné, l'importance de l'effet de synergisme augmente dans l'ordre : 2-ester < 3-ester < 4-ester. Cet ordre montre que, moins la fonction -N impliquée dans la liaison ligand-métal est encombrée, plus l'effet de synergisme est important. Cependant, cet ordre correspond aussi à l'ordre de basicité croissante des composés organophosphorés. On ne peut pas, a priori, dire si la synergie est due uniquement à l'effet d'encombrement stérique ou au caractère donneur d'électron qui est accentué ou encore, si ces deux facteurs interviennent simultanément.

L'influence sur l'extraction du nickel du groupement alkyle R présent sur l'ester pyridinecarboxylate est faible. Cependant, l'effet de synergisme est un peu plus accentué lorsque R est le cyclo-octyl, plutôt que le n-octyl ou le 2-éthylhexyle. Pour une même chaîne carbonée, l'encombrement stérique peut être différent. L'implication de ce paramètre sur le synergisme thermodynamique est alors à prendre en compte. D'un point de vue stérique, le

composé cyclo-octyl occasionne moins de gêne que l'octyle ou que le 2-éthylhexyl. Ceci explique alors l'évolution de la synergie en fonction de la ramification de la chaîne carbonée.

En ce qui concerne l'influence de la structure des acides organophosphorés, Preston rappelle que pour un groupe alkyle R donné, le synergisme en présence d'ester pyridinecarboxylate augmente dans l'ordre $R_2POOH < R(RO)POOH < (RO_2)POOH$. On observe ici l'influence du groupement ester qui, par son caractère attracteur d'électron, favorise l'échange cationique et la solvatation.

La dés extraction peut être effectuée facilement avec une solution d'acide sulfurique de 0,5 à 1,0 mol.L⁻¹.

Torkestani et coll. [101] ont étudié l'extraction du cuivre(II) et d'autres métaux divalents (Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II)) par le 3-phényl-4-4-acylisoxazol-5-ones (1) et 1-phényl-3-méthyl-4-acylpyrazol-5-ones (2) (Figure I-17) en présence d'un organophosphoré, l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) dans le toluène.

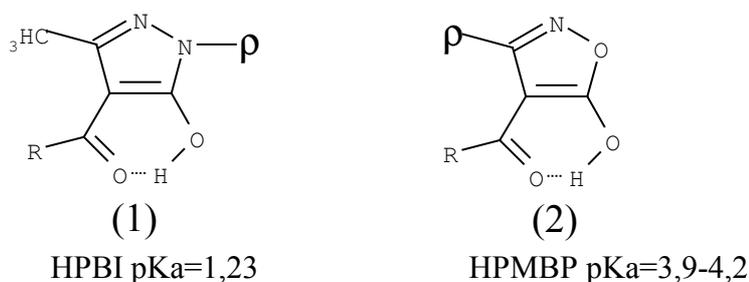
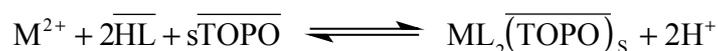


Figure I-17 : 3-phényl-4-4-benzoylisoxazol-5-ones (1) et 1-phényl-3-méthyl-4-benzoylpyrazol-5-ones (2).

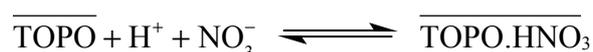
Ils ont trouvé une synergie lors de l'extraction du cuivre, dû aux interactions entre le TOPO et les acides.

En présence de HPBI (HL) et de TOPO, la réaction d'extraction est la suivante :



Le complexe extrait pour le cuivre a pour stœchiométrie $Cu(PBI)_2(TOPO)$.

Pour un pH inférieur à 1 en milieu nitrique, le TOPO réagit avec HNO_3 selon :



Lorsque la concentration du TOPO augmente, l'extraction du cuivre ne croît pas régulièrement. Cela est dû à la destruction de la synergie, résultant des interactions entre le TOPO et HPBI :



Ces mêmes interactions, qui empêchent une synergie régulière, se retrouvent lorsqu'on utilise

la 3-phényl-4-4-p-tert-butylbenzoylisoxazol-5-ones (HptbBI). Ces interactions, même si elles sont dix fois moins importantes, existent avec le HPMBP.

Lorsque les auteurs comparent les 4-acylpyrazol-5-ones ($pK_a=3,9-4,2$) et 4-acylisoxazol-5-ones ($pK_a=1,2-1,3$), il apparaît que ces dernières sont de meilleurs extractants en présence de TOPO, de par leur caractère acide plus marqué.

L'ajout de groupement alkyl en position para (HPMBP et HPBI) n'améliore pas de façon significative l'extraction des métaux. Au contraire, si le groupement alkyl avait une chaîne carbonée plus importante, une gêne stérique risquerait d'intervenir lors de l'extraction et le synergisme en serait affecté.

L'extraction synergique des métaux Mn, Zn, Co, Cd, et Ni fonctionne aussi avec le HPBI et le TOPO dans le toluène, mais le complexe $Ni(PBI)_2(TOPO)_2$ est le moins bien extrait de tous les complexes métalliques étudiés.

V.2.6.1. CONCLUSION

Même si le mélange ne semble organophosphoré – pyrazol ne semble pas susceptible de nous intéresser, compte tenu du pH d'extraction trop élevé, il peut être intéressant de bien étudier les gênes stériques occasionnées par les ligands lors de l'extraction. En effet, ces dernières sont directement impliquées dans l'obtention ou non d'un synergisme thermodynamique et peuvent en conséquence nous amener à revoir la structure des extractants composant le mélange afin d'améliorer la thermodynamique de l'extraction.

V.2.7. SYSTEME : ACIDE ORGANOPHOSPHORE – ACIDE CARBOXYLIQUE

L'association d'un composé organophosphoré et d'un acide carboxylique n'est pas très courante dans la littérature : cependant, Preston et coll. [102] ont étudié l'extraction de plusieurs métaux divalents dont le cadmium(II), le zinc(II) et le nickel(II), par un mélange de sulfure de triisobutylphosphine (TIBPS) et d'acide 3,5-diisopropylsalicylique (DIPSA) dans le xylène.

Ils ont observé un fort effet de synergisme pour le cadmium : $pH_{1/2}=2,83$ ($[DIPSA]=[TIBPS]=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$) au lieu de 4,73 pour le DIPSA seul ($[DIPSA]=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$). Pour le zinc, l'effet de synergie est beaucoup moins important : $pH_{1/2}=4,31$ ($[DIPSA]=[TIBPS]=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$) alors que le $pH_{1/2}$ est de 4,91 lorsque le DIPSA est seul ($[DIPSA]=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$).

En ce qui concerne le nickel, aucun synergisme n'a pu être mis en évidence lors de l'ajout de TIBPS.

Preston et coll. ont remarqué, en ce qui concerne le cadmium, qu'en présence d'ion sulfate, il y avait formation de paires d'ions ($Cd^{2+}.SO_4^{2-}$) en phase aqueuse, ce qui avait pour conséquence d'augmenter le $pH_{1/2}$ d'extraction du cadmium par rapport à un milieu nitrate.

V.2.7.1. CONCLUSION

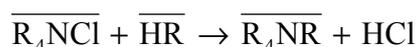
Même si la littérature est assez pauvre concernant les mélanges acide organophosphoré et acide carboxylique, ils sont a priori peu efficaces pour obtenir un synergisme thermodynamique avec le nickel.

V.2.8. SYSTEME ORGANOPHOSPHORE - AMINE

Tait [103] a étudié le mélange Cyanex 301 ou Cyanex 302 et chlorure de trialkylammonium (Aliquat 336) dans le toluène afin d'extraire des ions métalliques de solutions aqueuses de sulfate.

Le Cyanex 301 contient un atome donneur de type -S supplémentaire par rapport au Cyanex 302, ce qui lui confère un caractère d'acide "mou", alors que le Cyanex 302 a un caractère plutôt dur. Cela permet au Cyanex 301 d'extraire plus efficacement les cations métalliques de transition 3d (intermédiaire mou) que le Cyanex 302.

L'ajout d'Aliquat 336 en phase organique en présence de Cyanex 301 ou de Cyanex 302 aboutit à la formation d'un sel organique suivant la réaction :

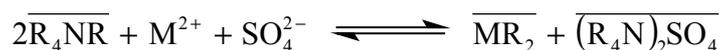


Avec $\overline{R_4NCl}$: Aliquat 336

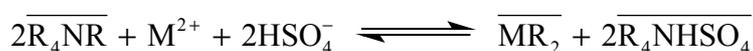
\overline{HR} : Cyanex 301 ou Cyanex 302

Le mécanisme d'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre(II), du manganèse(II), du fer(II) et du fer(III) est fonction du pH.

En présence d'ion sulfate sous forme libre, l'extraction suit le mécanisme ci-dessous :



Pour un pH plus acide, ce sont les ions bisulfate qui prédominent en solution :



Aucun des mélanges d'extractants Cyanex 301 / Aliquat 336 ou Cyanex 302 / Aliquat 336 n'extraie le nickel de façon significative. Ceci semble provenir de la grande stabilité du couple acide-base, qui ne se dissocie pas et ne permet pas l'extraction du nickel. En effet, pour que les systèmes d'extractants Cyanex 301 ou 302 et Aliquat 336 soient efficaces, il est nécessaire que $\overline{R_4NR}$ se dissocie. Or, ce processus nécessite une certaine énergie que tous les ions métalliques ne peuvent pas fournir lors de la complexation.

Les ions métalliques, tels que le fer(III), le cuivre(II) et le zinc(II), forment un complexe très stable avec les ligands donneurs de type -S favorisant ainsi la dissociation du couple d'extractants, et améliorant, par là même, leur extraction en phase organique.

V.2.8.1. CONCLUSION

Compte tenu de la réaction qui se produit entre une amine ou un sel d'ammonium quaternaire et un composé acide tel qu'un composé organophosphoré, l'association de ces deux extractants ne semble pas convenir à l'extraction des ions métalliques tels que le nickel(II).

V.2.9. SYSTEME PYRIDINECARBOXYLATE - ACIDE CARBOXYLIQUE

Preston J.S. et col. [104] ont étudié l'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) en présence du mélange acide carboxylique et ester pyridinecarboxylate (figure I-18) dans le xylène, ainsi que l'influence de l'encombrement stérique induit par l'acide carboxylique et de la position du groupement carboxylique.

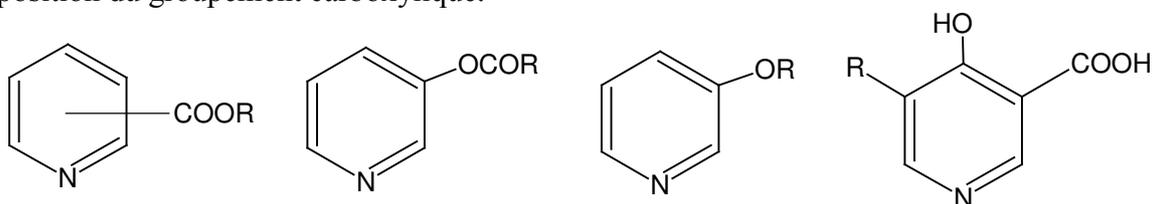
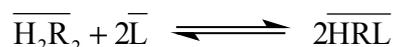


Figure I-18 : Esters pyridinecarboxylate. Avec R, un groupement alkyle.

L'acide 3,5-diisopropylsalicylique (DIPSA) se trouve être l'acide donnant le meilleur effet de synergisme dans le xylène en présence de n-octyl 3-pyridinecarboxylate. Cependant, le pH d'extraction n'est jamais inférieur à 3 pour des concentrations d'extractant égales à 0,5 mol.L⁻¹ et de métal de 0,02 mol.L⁻¹.

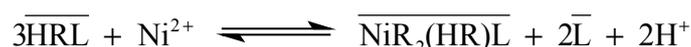
Cela est également vrai concernant le mélange d'ester pyridinecarboxylate et d'acide alkylsalicylique [105] dont le pH d'extraction est proche de 3 pour les mêmes concentrations que précédemment.

Le mécanisme de l'extraction met en jeu d'abord une réaction entre les deux extractants :

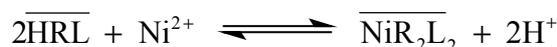


avec $H_2R_2 = \text{DIPSA}$ et $L = \text{ester pyridinecarboxylate}$,

puis, la réaction d'extraction plus générale :



Pour les composés 3 et 4-pyridinecarboxylate (avec $R = \text{N-octyle}$ et $R' = \text{2-éthylhexyle}$), on a une autre réaction :



Etant donné que le complexe est de symétrie octaédrique et que seuls quatre ligands ont été identifiés ($2R^-$ et $2L$ ou $2R^-$, HR et L), les auteurs ont postulé que les positions restantes étaient occupées par des molécules d'eau.

Les formes stœchiométriques les plus plausibles sont : $NiR_2L.3H_2O$ pour le complexe du nickel et $CoR_2L_2.2H_2O$ pour le cobalt.

Preston et coll. [105] ont étudié l'extraction du mélange ester pyridinecarboxylate (L) et d'un acide alkylsalicylique (HR) (Figure I-19). Ils se sont d'abord intéressés à l'effet de la structure de la pyridinecarboxylate et de l'acide alkylsalicylique sur l'extraction du nickel(II)

et du cobalt(II) ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu nitrate de sodium ($0,40 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le xylène à 20°C .

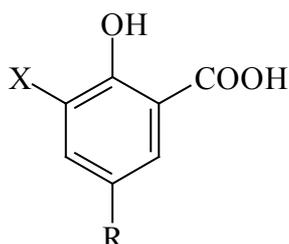


Figure I-19 : Acide alkylsalicylique.

La structure de l'acide a une influence sur l'extraction. Preston [104] a montré ainsi que le pouvoir d'extraction des acides alkylsalicylique seuls augmente dans le sens :

5-ter-butylsalicylique ($\text{pK}_a = 4,36$) < 3-bromo-5-terbutylsalicylique ($\text{pK}_a = 3,63$) < 5-ter-butyl-3-nitrosalicylique ($\text{pK}_a = 2,75$).

Cet ordre suit l'ordre de diminution du pK_a . Donc plus l'acide est fort, plus il extrait le métal considéré (tableau I-21).

Tableau I-21 : pH de demi extraction du cobalt et du nickel pour trois acides carboxyliques.

		Acide		
		5-ter-butylsalicylique	3-bromo-5-ter-butylsalicylique	5-ter-butyl-3-nitrosalicylique
$\text{pH}_{1/2}$	Ni (II)	3,62	3,20	2,97
	Co (II)	4,36	3,95	3,67

Au contraire des résultats obtenus pour les acides carboxyliques seuls, l'influence du pK_a de l'acide est faible sur l'extraction du nickel et du cobalt. Cet effet est sûrement dû à une augmentation de la constante de formation de l'espèce HR.L lorsque l'acidité augmente, ce qui implique une diminution de la concentration de l'extractant disponible pour les deux métaux.

Une amélioration de l'extraction peut aussi être obtenue en étudiant la structure des esters pyridinecarboxylate. Ainsi, trois isomères du cyclo-octyle pyridinecarboxylate ont été étudiés, ainsi que les trois isomères du n-octyl et du 2-octyl pyridinecarboxylate.

Le tableau I-22 présente le pH de demi-extraction du nickel(II) en fonction de la structure de l'ester de pyridinecarboxylate.

Tableau I-22 : $\text{pH}_{1/2}$ pour l'extraction du nickel par les isomères des 2, 3 et 4 ester. Pyridinecarboxylate.

Groupe alkyle	$\text{pH}_{1/2}$		
	2-ester	3-ester	4-ester
n-octyle	3,63	3,08	3,13
Cyclo-octyle	3,68	2,96	3,11
2-octyle	3,71	3,10	3,14

Dans chaque cas, les valeurs de $\text{pH}_{1/2}$ diminuent lorsque l'on passe du 2-ester au 4-ester puis au 3-ester, malgré la faible différence entre les 3- et 4-esters, Ce qui suggère que le facteur stérique influence l'extraction.

L'extraction augmente lorsque la chaîne carboxylate s'éloigne de la sphère de coordination du métal. Par contre, aucune explication n'est fournie quant à l'inversion qui a lieu entre le 3-ester et le 4-ester.

L'effet stérique du groupement alkyl est ici à peine perceptible au niveau du pH de demi-extraction, lorsque l'on passe d'une chaîne linéaire (n-octyl) à une chaîne ramifiée (2-octyl ou cyclo-octyle). Ce résultat semble être la conséquence de l'augmentation du caractère donneur du groupement alkyl ramifié, annulant ainsi l'importance de l'effet stérique.

En ce qui concerne la séparation du nickel et du cobalt avec les trois isomères de l'ester du n-octyl-pyridinecarboxylate, la différence de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{1/2}^{\text{Co}} - \text{pH}_{1/2}^{\text{Ni}}$) augmente dans l'ordre : 2-ester ($\Delta\text{pH}=0,49$) < 4-ester ($\Delta\text{pH}=0,72$) < 3-ester ($\Delta\text{pH}=0,74$).

La dés extraction du nickel est réalisée par contact avec de l'acide dilué tel que l'acide sulfurique ($0,50 \text{ mol.L}^{-1}$).

V.2.9.1. CONCLUSION

Le mélange d'acide carboxylique et de pyridinecarboxylate permet d'engendrer un bon synergisme sans toutefois atteindre des valeurs de pH suffisantes pour extraire le nickel(II) en milieu acide.

V.2.10. SYSTEME COMPOSE SOUFRE - PYRAZOL

Ce type de mélange est atypique dans la littérature, puisque référencé une seule fois. Cependant, les résultats obtenus par les auteurs semblent suffisamment prometteurs pour être présentés ici.

Tailizho et coll. [106] ont étudié l'extraction du nickel et du cobalt à l'aide d'un système d'extractants contenant un extractant chélatant, la 2,6-bis[5-n-nonylpyrazol-3-yl] pyridine (BNPP) (L) et l'acide dinonyl naphthalène sulfonique (DNNSA) (HR) dans du kérosène (Kermac 470B).

L'avantage de la BNPP est qu'elle contient trois donneurs de type -N (Figure I-20), ce qui permet d'augmenter la constante de formation du complexe extrait.

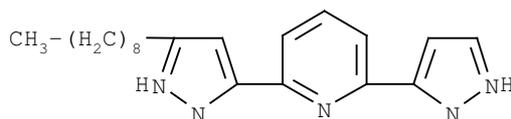


Figure I-20 : Formule semi développée de la 2,6-bis[5-n-nonylpyrazol-3-yl] pyridine (BNPP).

Ce mélange révèle un effet d'une synergie remarquable. En effet, le nickel(II), le cobalt(II) et le cuivre(II) à des concentrations de 1 g.L^{-1} ont des $\text{pH}_{1/2}$ inférieurs à 0, pour des

concentrations d'extractants de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu sulfate. Le manganèse(II), le calcium(II), l'aluminium(III) et le magnésium(II) ont respectivement les valeurs de $\text{pH}_{1/2}$ de 1,62 ; 2,47 ; 3,22 et 4,50.

Cependant, le système d'extractants décrit précédemment utilisés pour le nickel, induit une cinétique relativement lente. En effet, il faut attendre 30 à 40 minutes (25°C) pour atteindre l'équilibre ($\approx 100\%$ d'extraction) alors qu'il ne faut que 8 à 10 minutes pour le cobalt et moins d'une minute pour le fer(II). Une possibilité de séparation Ni-Co peut alors être envisagée en fonction du temps.

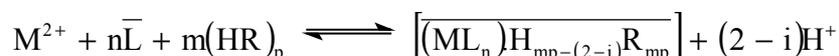
La lenteur de la cinétique d'extraction du nickel est attribuée à la lente cinétique de substitution des molécules d'eau par des molécules de BNPP dans la sphère de coordination du métal.

Les auteurs ont montré également qu'un diluant tel que l'Aromatic 150 impliquait une cinétique plus lente que le kermac 470B (kérosène), phénomène sûrement dû à une solvation plus importante des extractants par l'Aromatic 150.

La température a un effet important sur l'extraction du nickel. En effet à 50°C , le nickel est extrait en 8 minutes alors qu'à 25°C , il faut attendre 60 minutes. Par contre, la température n'a pas d'influence sur l'extraction du cobalt.

La dés extraction du nickel s'effectue avec l'acide chlorhydrique (5 mol.L^{-1}). La température a une légère influence sur le pourcentage de dés extraction. En effet, ce dernier est plus important à 50°C qu'à 25°C .

Les auteurs s'étant plus intéressés dans un premier temps au développement de ce nouvel extractant qu'au mécanisme d'extraction, ce dernier n'est pas encore bien connu. Cependant, ils postulent un mécanisme passant par un agrégat de micelles suivant la réaction :



V.2.10.1. CONCLUSION

Le système composé soufré – pyrazol semble très prometteur puisqu'il est capable d'extraire le nickel de milieu fortement acide. Cependant, la BNPP associée au DNNSA donne une cinétique d'extraction du nickel(II) trop lente à 25°C pour pouvoir être utilisée. Il est peu probable que l'ajout d'un troisième extractant permette d'améliorer la cinétique sans augmenter le pH d'extraction.

V.2.11. COMPOSE PYRIDINIUM - TRIFLUOROACETONE

Pillai V.D. et coll. [107] ont mis à profit le mélange trifluoroacétone (TFAA) et pyridine (Py) dans le toluène pour mettre en œuvre un synergisme thermodynamique et réaliser l'extraction du nickel(II), du cobalt(II) et du cuivre(II) en milieu sulfate.

L'extraction quantitative du nickel est réalisée pour un pH compris entre 2,5 et 4,8. Pour le cobalt, le pH doit être compris entre 2 et 4. Enfin, pour le cuivre, il se situe entre 3 et 5. Les conditions optimales d'extraction sont présentées dans le tableau I-23.

Tableau I-23 : pH d'équilibre lors de l'extraction du Ni, Co et Cu par le mélange TFAA – Py.

	Concentration du métal (mol.L ⁻¹)	TFAA (mol.L ⁻¹)	Py (mol.L ⁻¹)	pH
Ni	0,24 à 0,034	1,6.10 ⁻²	1,8.10 ⁻¹	4,45
Co	0,10 à 8,15.10 ⁻³	6,0.10 ⁻³	1,8.10 ⁻¹	3,72
Cu	1,57.10 ⁻⁴ à 3,14.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻²	3,6.10 ⁻¹	4,45

Le temps d'extraction n'excède pas une minute pour les trois métaux.

La nature des espèces extraites indique qu'il existe un rapport de 1 pour 2 entre le métal et le TFAA/Py. Donc la stœchiométrie du complexe extrait est : M(TFAA)₂.2Py, où M correspond à Ni(II), Co(II) ou Cu(II).

Le mécanisme d'extraction implique donc la chélation du métal par la trifluoroacétone et le remplacement de l'eau présente initialement sur le complexe métallique dans la sphère de coordination par la pyridine, cela afin de rendre le complexe neutre plus hydrophobe. En effet, en absence de pyridine, le complexe métallique de la trifluoroacétone n'est pas extrait en phase organique. Ceci montre que la pyridine exerce un effet de synergisme sur l'extraction du complexe métal-trifluoroacétate.

Plusieurs diluants ont été essayés : toluène, xylène, tétrachlorure de carbone et benzène. Seul le toluène permet d'extraire le cuivre et le nickel quantitativement, alors que le cobalt est extrait indifféremment par le toluène, le xylène et le tétrachlorure de carbone. Cependant, plusieurs études précédentes amènent les auteurs à préférer utiliser le toluène comme diluant, car il permet d'obtenir une séparation nette des phases.

V.2.11.1. CONCLUSION

Malgré une cinétique relativement rapide, le système pyridinium - trifluoroacétone n'est pas suffisamment performant en milieu acide pour qu'il puisse être retenu pour l'extraction du nickel(II).

V.3. CONCLUSION

Afin de pouvoir comparer leur pouvoir extractif, nous avons récapitulé dans le tableau I-25 tous les mélanges d'extractant susceptibles d'extraire le nickel.

On observe que l'association d'une hydroxyoxime et d'un acide organophosphoré semble être le mélange le plus performant pour extraire le nickel(II). L'hydroxyoxime la plus couramment utilisée est la LIX 63. Or cette dernière, mélangée à un autre extractant, implique souvent une cinétique d'extraction relativement lente, ce qui n'est pas directement lié au métal nickel [89]. Il est donc plus intéressant de s'orienter vers un mélange comprenant un acide organophosphoré et un extractant proche des hydroxyoximes, c'est-à-dire une oxime. En effet, ce type de mélange a une cinétique d'extraction du nickel(II) plus rapide et cela pour des pH relativement acides.

Tableau I-24 : pH de demi-extraction du nickel(II) en fonction des extractants considérés. T=25 °C, l'extraction s'effectue volume à volume.

Extractant 1	Extractant 2	Diluant	Concentration du nickel	Phase aqueuse	pH _{1/2}	Observation	Référence
LIX 63 (0,05 mol.L ⁻¹)	di-n-octylphosphinique (0,05 mol.L ⁻¹)	Toluène	0,5 mmol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	1,13	Cinétique lente de 10 h.	[80]
LIX 63 (0,05 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,05 mol.L ⁻¹)	Toluène	0,5 mmol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	0,20	Cinétique lente de 10 h.	[80]
LIX 63 (0,5 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,25 mol.L ⁻¹)	Toluène	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1,0 mol.L ⁻¹)	-0,61	Cinétique lente de 10 h.	[61]
EHO (0,5 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,25 mol.L ⁻¹)	Xylène	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1,0 mol.L ⁻¹)	1,58	Cinétique rapide	[61]
EHO (0,5 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,5 F)	Kérosène	0,1 mol.L ⁻¹	Na ₂ SO ₄ (1,0 mol.L ⁻¹)	1,60	Cinétique rapide	[36]
EHO (3 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,15 mol.L ⁻¹)	Kérosène	30 g.L ⁻¹	HCl (0,8 mol.L ⁻¹)	0<		[26]
EHO (0,15 mol.L ⁻¹)	Acide o,o-bis(2- éthylhexyl)phosphoro- monothioïque (0,15 mol.L ⁻¹)	Kérosène	2.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	Na ₂ SO ₄ (1,0 mol.L ⁻¹)	0,4	Problème d'hydrolyse de l'organophosphoré thiosubstitué en présence d'oxime Cinétique lente 55 min.	[87]
5-chloro-8-quinolinol (0,15 mol.L ⁻¹)	o,o-bis(2- éthylhexyl)phosphoromon othioïque (0,15 mol.L ⁻¹)	Chloroforme	2.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	Na ₂ SO ₄ (1,0 mol.L ⁻¹)	0,8	Cinétique lente >30 min.	[87]
D ₂ EHPA (0,35 mol.L ⁻¹)	Isodecyl 3- pyridinecarboxylate (0,35 mol.L ⁻¹)	Shellsol K + isodecanol (25 % v/v)	0,02 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (0,4 mol.L ⁻¹)	3		[100]

Extractant 1	Extractant 2	Diluant	Concentration du nickel	Phase aqueuse	pH _{1/2}	Observation	Référence
Triisobutylphosphine sulfate (0,5 mol.L ⁻¹)	3,5-diisopropylsalicylique (0,5 mol.L ⁻¹)	Xylène	0,05 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	5,3	Aucun synergisme	[102]
2,6-bis[5-n-nonylpyrazol-3-yl] pyridine (0,05 mol.L ⁻¹)	Acide dinonyl naphthalène sulfonique (0,05 mol.L ⁻¹)	Kérosène	Ni(SO ₄) 1 g.L ⁻¹	Sulfate	0<	Cinétique lente (>60 min. pour 91 % d'extraction)	[106]
Trifluoroacétone (1,6.10 ⁻² mol.L ⁻¹)	Pyridine (1,8.10 ⁻¹ mol.L ⁻¹)	Toluène	Ni(SO ₄) 4,44 g.L ⁻¹	H ₂ SO ₄ (1%)	pH _{eq} 4,45		[107]
Octanal oxime (0,5 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,5 F)	Xylène	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	1,34		[61]
2,2-diméthylpropanal oxime (0,5 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,5 F)	Xylène	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	3,41		[61]
Octan-2-one oxime (0,5 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,5 F)	Xylène	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	3,8		[61]
Octan-3-one oxime (0,5 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,5 F)	Xylène	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	4,03		[61]
2,4-diméthylpentan-3-one oxime (0,5 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,5 F)	Xylène	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	4,15		[61]
EHO (0,5 mol.L ⁻¹)	Acide 2,2,2-trifluoroéthyl 4-(4,4,3,3-tetraméthylbutyl) phénylphosphorique (0,5 F)	Xylène	0,1 mol.L ⁻¹	NH ₄ NO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	0,35		[61]
Bis(diphénylphosphinyl) éthane (0,08 mol.L ⁻¹)	8-hydroquinoline (0,05 mol.L ⁻¹)	Chloroforme	0,002 mol.L ⁻¹	HNO ₃	6	13 % d'extraction	[99]

Extractant 1	Extractant 2	Diluant	Concentration du nickel	Phase aqueuse	pH _{1/2}	Observation	Référence
Acide 3,5-diisopropylsalicylique (0,5 mol.L ⁻¹)	Alkoxyypyridine (0,5 mol.L ⁻¹)	Xylène	Ni(NO ₃) ₂ 5 g.L ⁻¹	NaNO ₃ (0,65 mol.L ⁻¹)	3,08		[104]
3-pyridinecarboxylate (0,5 mol.L ⁻¹)	Acide 3-bromo-5-nonylsalictique (0,5 mol.L ⁻¹)	Shellsol	0,02 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (0,4 mol.L ⁻¹)	3,06		[105]
3-pyridinecarboxylate (0,5 mol.L ⁻¹)	Acide 3-nitro-5-nonylsalictique (0,5 mol.L ⁻¹)	Shellsol	0,02 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (0,4 mol.L ⁻¹)	2,59		[105]
4-pyridinecarboxylate (0,5 mol.L ⁻¹)	Acide 3-bromo-5-nonylsalictique (0,5 mol.L ⁻¹)	Shellsol	0,02 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (0,4 mol.L ⁻¹)	2,92		[105]
4-pyridinecarboxylate (0,5 mol.L ⁻¹)	Acide 3-nitro-5-nonylsalictique (0,5 mol.L ⁻¹)	Shellsol	0,02 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (0,4 mol.L ⁻¹)	2,43		[105]
2-éthylhexyl 4-pyridinecarboxylate (0,2 mol.L ⁻¹)	D ₂ EHPA (0,2 mol.L ⁻¹)	Toluène	(0,4 mol.L ⁻¹)	NaNO ₃ (0,4 mol.L ⁻¹)	2,40		[100]
LIX 63 (0,05 mol.L ⁻¹)	Acide hexanoïque (0,05 mol.L ⁻¹)	Toluène	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	3,27		[84, 91]
LIX 63 (0,05 mol.L ⁻¹)	Acide laurique (0,05 mol.L ⁻¹)	Toluène	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	3,19		[84, 91]
LIX 63 (0,05 mol.L ⁻¹)	Acide αbromolaurique (0,05 mol.L ⁻¹)	Toluène	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	6,64		[84, 91]
LIX 63 (0,05 mol.L ⁻¹)	Acide 2-thiododecylacétique (0,05 mol.L ⁻¹)	Toluène	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	4,94		[84, 91]

Extractant 1	Extractant 2	Diluant	Concentration du nickel	Phase aqueuse	pH _{1/2}	Observation	Référence
LIX 63 (0,05 mol.L ⁻¹)	Acide benzoïque (0,05 mol.L ⁻¹)	Toluène	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	4,54		[84, 91]
LIX 63 (0,05 mol.L ⁻¹)	Acide toluique (0,05 mol.L ⁻¹)	Toluène	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	4,06		[84, 91]
LIX 63 (0,05 mol.L ⁻¹)	Acide 3-(2-hexadecyl)-5-méthylsalicylique (0,05 mol.L ⁻¹)	Toluène	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	6,82		[84, 91]
EHO (0,5 mol.L ⁻¹)	Perfluorooctanoïque (0,5 mol.L ⁻¹)	Xylène	0,05 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	0,61		[22]
Octanal oxime (0,5 mol.L ⁻¹)	Perfluorooctanoïque (0,5 mol.L ⁻¹)	Xylène	0,05 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	0,74		[22]
LIX 63 (0,1 mol.L ⁻¹)	Acide dinonylnaphtalène (0,1 mol.L ⁻¹)	Hexane	5,0 mol.L ⁻¹	NaNO ₃ (1 mol.L ⁻¹)	0,6	Dégradation de l'oxime en présence de L'acide	[93, 94]

VI. CONCLUSION GENERALE

Comme nous venons de le voir, de nombreux systèmes d'extraction du nickel(II) ont été envisagés dans la littérature (extractant seul ou mélange). Tous ne permettent pas cependant de répondre aux contraintes qui nous sont imposées dans ce travail, à savoir une extraction élevée en milieu acide accompagnée d'une cinétique rapide.

Seuls les mélanges d'extractant de type oxime ou hydroxyoxime - acide organophosphoré tels que les systèmes LIX 63 / D₂EHPA, H[DOP] ou EHO / D₂EHPA semblent convenir. Les systèmes contenant la LIX 63 ont toutefois été écartés car ils induisent une cinétique d'extraction relativement lente. D'autres systèmes, du type acide organophosphoré / acide phosphothioïque, ont quant à eux été écartés du fait de leur instabilité en milieu acide. Enfin, un dernier système de type pyrazol - acide sulfonique (2,6-bis[5-n-nonylpyrazol-3-yl] pyridine - acide dinonyl naphthalène sulfonique) donne un excellent synergisme en milieu acide, mais là encore la cinétique est lente.

C'est donc le système EHO et D₂EHPA qui s'est imposé à nous.

La EHO est une oxime qui n'est pas commercialisée et qui par conséquent nécessite d'être synthétisée et purifiée.

Le D₂EHPA est un produit commercialisé par Sigma-aldrich® qui contient environ 5% d'impureté. Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable. Cependant, pour des questions de reproductibilité, nous avons choisi de toujours le purifier.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à la synthèse de l'oxime et en particulier, à la synthèse de la EHO ainsi qu'à la purification du D₂EHPA.

PARTIE II

**SYNTHESE ET PURIFICATION DES
EXTRACTANTS**

I. SYNTHÈSE DES OXIMES

Les oximes résultent généralement de la combinaison de l'hydroxylamine ou de sels de l'hydroxylamine avec les aldéhydes et les cétones. D'autres modes de préparation, beaucoup moins employés, existent cependant [108], comme l'obtention à partir d'amines ou de dérivés nitrés.

A titre d'exemple, quelques-unes de ces réactions sont décrites ci-dessous. A chaque fois, on se contentera de donner les modes généraux de fabrication. Puis, nous nous intéresserons plus particulièrement à la synthèse des oximes à partir de l'hydroxylamine.

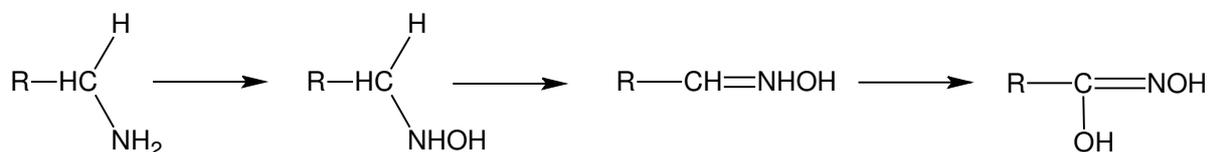
I.1. OBTENTION DES OXIMES

Différentes méthodes d'obtention des oximes sont présentées ci-dessous.

I.1.1. OBTENTION A PARTIR DES AMINES

Les oximes peuvent être obtenues en faisant agir l'acide mono-persulfurique sur une amine [109]. Si le groupement alkyl de l'amine est un groupement primaire, alors on obtient une aldoxime. S'il est secondaire, on obtient une cétoxime.

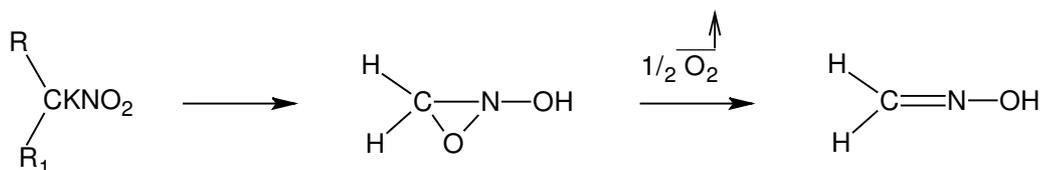
Si la réaction n'est pas stoppée après obtention de l'oxime, on risque d'obtenir l'acide hydroxamique correspondant. C'est l'inconvénient majeur de ce type de réaction :



I.1.2. OBTENTION A PARTIR DE DERIVES NITRES

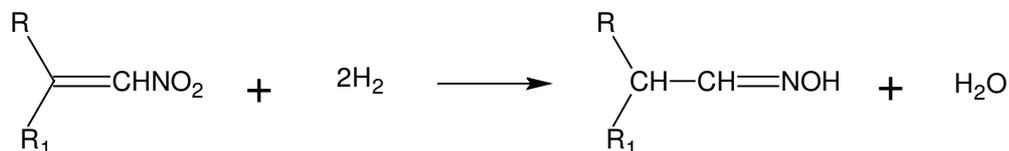
Il s'agit de la réduction de carbures nitroparaffiniques primaires ou secondaires par l'acide chlorhydrique et le chlorure stanneux (SnCl_2) en large excès. Pratiquement, on utilise le sel de potassium du dérivé nitré. Hormis les composés de départ (carbure nitroparaffinique) qui ne sont pas courants, le problème majeur de cette synthèse est que l'oxime est rapidement hydrolysée et se décompose en aldéhyde ou cétone et hydroxylamine. Il est donc nécessaire de très bien contrôler la réaction et de neutraliser le milieu avant que l'oxime soit hydrolysée.

Konowaloff [110] a proposé pour cette réaction le mécanisme suivant :



I.1.3. OBTENTION A PARTIR DE LA REDUCTION DE CARBURES NITRES

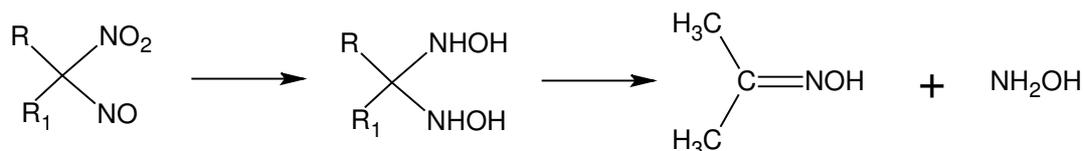
Les oximes sont obtenues par réduction de carbures nitrés par l'amalgame d'aluminium, ou la poudre de zinc et l'acide acétique en présence de dihydrogène.



La difficulté réside ici dans l'obtention du carbure nitré. Il est, en effet, souvent nécessaire de synthétiser ce dernier à partir d'un aldéhyde. Même si cette synthèse n'est pas des plus compliquée, cela implique une étape supplémentaire à la synthèse de l'oxime.

I.1.4. OBTENTION PAR REDUCTION DES PSEUDONITROLS

On réduit les pseudonitrols en faisant agir ensemble de l'hydroxylamine et du sulfate de potassium ou de l'amalgame d'aluminium [111] :

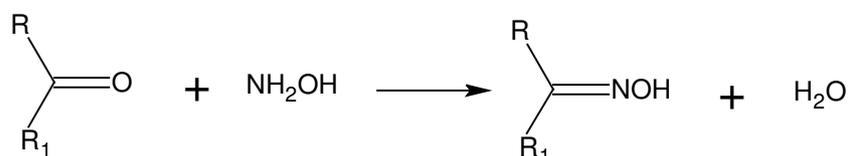


L'obtention au préalable de pseudonitrols est un frein à cette réaction car difficile à synthétiser.

I.1.5. SYNTHÈSE A PARTIR DE L'HYDROXYLAMINE OU DE L'UN DE SES SELS.

Cette méthode d'obtention des oximes est la plus courante et la plus simple à mettre en oeuvre. C'est cette dernière qui sera donc utilisée dans le cadre de notre travail.

L'hydroxylamine réagit avec les aldéhydes et les cétones suivant la réaction ci-



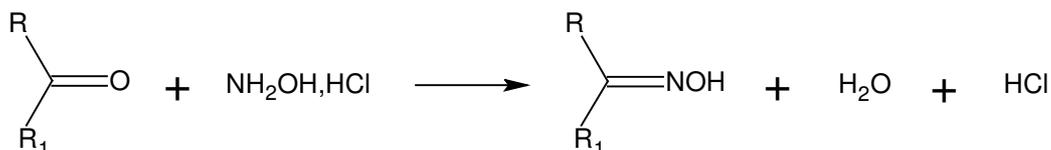
dessous :

Si R est un groupement alkyl et R₁ un atome d'hydrogène (ou inversement), on obtient une aldoxime.

Si R et R₁ sont tous les deux des groupements alkyl, on obtient alors une cétoxime.

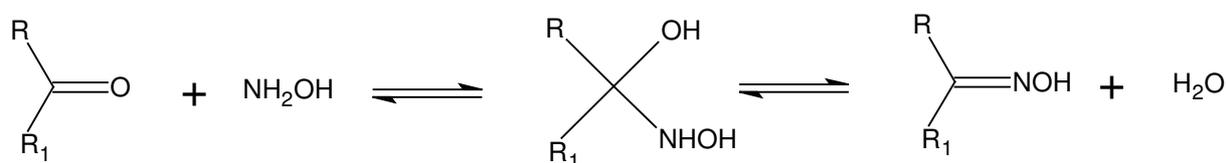
Lorsque l'on emploie un sel d'hydroxylamine, il se forme en plus de l'eau, une

molécule d'acide :



Remarque : La transformation inverse de l'oxime en aldéhyde (ou cétone) ne peut se faire qu'en présence d'un acide minéral à chaud. La réaction est souvent compliquée par la transformation propre de l'aldéhyde ou de la cétone, en présence de cet acide minéral.

Le mécanisme d'oximation est connu précisément depuis 1959 grâce à Jencks [112] qui a mis au jour les différentes étapes de la synthèse. Le mécanisme qu'il propose passe par une étape de formation de l'intermédiaire carbinolamine [113] :



La première étape de ce mécanisme réactionnel fait intervenir un transfert de proton. Vavon et Anziani [114] ont montré que le pH de la réaction avait une grande importance sur la cinétique de la réaction. Le pH optimum de cette dernière est compris entre 4 et 5,2. Les auteurs ont ainsi utilisé différents tampons afin de stabiliser le pH. Les milieux les plus couramment utilisés sont : acide phtalique/phtalate, pyridine, acide benzoïque et acide acétique. En effet, un milieu acide est nécessaire pour augmenter la concentration de l'acide conjugué du carbonyle, mais si l'acidité est trop importante, l'hydroxylamine NH_2OH se transforme en son acide conjugué $^+\text{NH}_3\text{OH}$.

Il existe deux types de mécanisme réactionnel pour cette synthèse : un premier mécanisme correspondant à l'addition neutre de l'hydroxylamine sur la cétone ou l'aldéhyde et un second à l'addition acido-catalysée de la base libre.

Mécanisme par addition neutre

L'addition spontanée de l'hydroxylamine NH_2OH sur une cétone ou un aldéhyde est un processus bimoléculaire, impliquant l'arrachement du proton porté par l'atome d'azote et la fixation d'un proton sur l'oxygène du groupe carbonyle porté par la cétone ou l'aldéhyde.

Rieman et coll. [115] ont travaillé à partir de la N-méthylhydroxylamine et de l'hydroxylamine sur la p-chlorobenzaldéhyde. Ils ont montré que le départ d'un proton et la fixation d'un autre ne correspondaient pas à un mécanisme comportant plusieurs étapes. Ils supposent un processus intramoléculaire concerté.

Lamaty et coll. [116] supposent alors un état de transition avec une géométrie telle que l'atome d'hydrogène fixé sur l'azote soit dans une position favorable à son transfert sur l'atome d'oxygène du carbonyle (A). Les mêmes auteurs proposent d'impliquer une molécule d'eau "relais" lors du transfert du proton conduisant à un état de transition hexagonal (B). Cette proposition semble plus appropriée étant donné que le proton d'un groupement OH est plus

labile que celui d'un groupement azoté. D'autres auteurs proposent quant à eux un état de transition tétraédrique, où le proton du groupe oximique serait mis en jeu.

La figure II-1 explicite les deux types A et B d'états de transition envisageables [117].

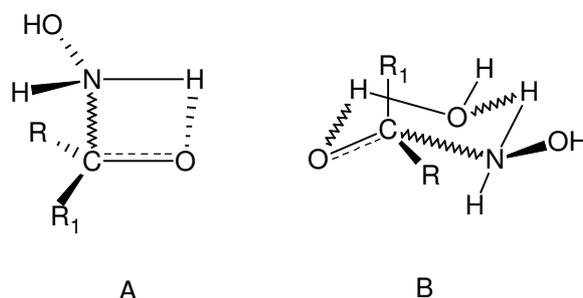


Figure II-1 : Etat de transition possible lors de l'addition neutre de l'hydroxylamine sur une cétone ou un aldéhyde.

Mécanisme par addition acido-catalysée

Contrairement au mécanisme par addition neutre l'addition acido-catalysée fait intervenir une molécule acide supplémentaire.

Deux mécanismes ont été envisagés.

Le premier processus consiste à mettre en jeu deux réactions successives. La première réaction est un pré-équilibre rapide de protonation de la cétone ou l'aldéhyde, suivi de l'addition de l'hydroxylamine sur l'acide conjugué du groupement carboxyle.

Le second processus est un mécanisme concerté en une seule étape.

L'équipe de Lamaty et Natat [116] ont prouvé que le mécanisme en deux étapes n'était pas viable. Ils ont en effet déterminé des constantes de vitesse k d'addition de NH_2OH supérieures à celle de la constante de vitesse de diffusion du proton. Ils se sont donc attachés à expliciter le mécanisme concerté en une seule étape (Figure II-2).

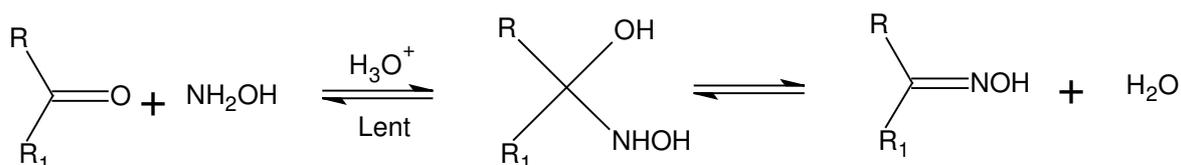


Figure II-2: Mécanisme de l'oximation lors d'addition acido-catalysée.

L'étude de ce type de mécanisme [117] a permis à Jencks [118,119] de préciser les conditions nécessaires pour qu'il puisse avoir lieu :

- Le centre qui subit la catalyse doit présenter au cours de la réaction une forte variation de pKa.
- Le pKa du catalyseur doit être intermédiaire entre les valeurs initiale et finale du pKa du centre catalysé.

Dans le cas de l'oximation, ces conditions sont parfaitement réunies.

Lamaty et Natat [116] proposent donc un mécanisme termoléculaire concerté. Dans un tel

processus, il n'y a pas transfert intramoléculaire de proton. L'état de transition est présenté sur la figure II-3, où l'on remarque que l'orientation des substituants de l'azote est libre dans cet état de transition.

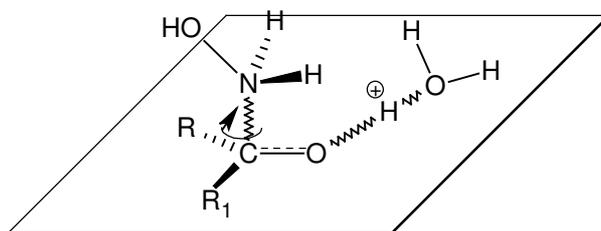


Figure II-3: Etat de transition dans le cas d'une adition acido-catalysée.

I.2. PREPARATION DES OXIMES (PROTOCOLE EXPERIMENTAL GENERAL)

La méthode de préparation la plus générale est proposée par Furnius B. S. et coll. [120]. Ils préconisent de chauffer à reflux, à une température inférieure à 45°C [121], un mélange d'aldéhyde (ou de cétone) et de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de pyridine dans l'éthanol. La pyridine joue le rôle de tampon et donc de base, afin de capter le proton de l'acide chlorhydrique entrant dans la composition du sel d'hydroxylamine. Le reflux dure de 15 à 60 minutes. L'éthanol est éliminé par distillation.

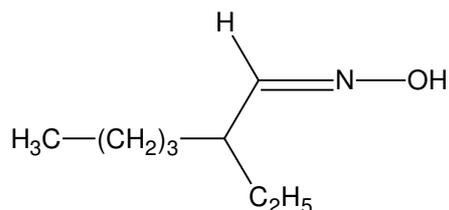
Si l'oxime que l'on souhaite obtenir est un solide, de l'eau est ajoutée pour refroidir les résidus, jusqu'à obtenir la cristallisation de l'oxime. Le solide est ensuite filtré, lavé à l'eau, puis séché. Il est enfin recristallisé dans de l'éthanol à 95 % ou dans de l'éthanol plus dilué. Dans le cas où l'oxime est liquide, elle est distillée, soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite.

I.2.1. L'OXIME 2-ETHYLHEXANAL (EHO)

I.2.1.1. PRESENTATION

L'oxime 2-éthylhexanal encore appelée EHO, de formule $C_8H_{17}NO$, est une aldoxime. Elle est synthétisée à partir d'un aldéhyde, c'est-à-dire que l'atome de carbone de la fonction imine est mono substitué.

La EHO est une oxime non commercialisée; il est donc nécessaire de la synthétiser. Sa formule semi développée est la suivante :



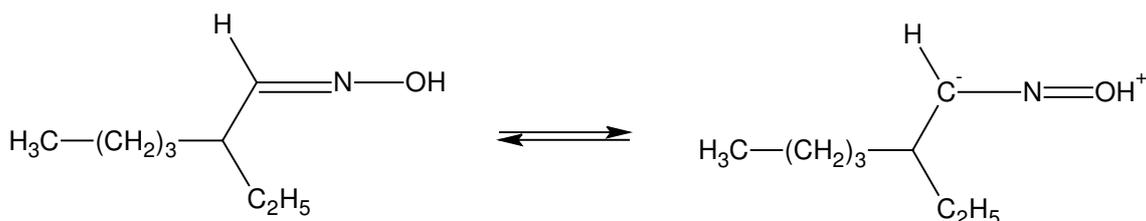


Figure II-5: Equilibre tautomérique de la EHO.

Beaucoup d'auteurs [108,117,123,116,124] s'accordent pour dire que la forme oxime vraie est l'isomère majoritaire à l'état liquide. Ce qui n'est pas forcément le cas pour toutes les oximes et notamment les oximes aromatiques.

I.2.1.4. ISOMERIE GEOMETRIQUE

Compte tenu du fait qu'il existe une double liaison C=N, la EHO, et plus généralement toutes les oximes ayant deux substituants différents en α de la double liaison -auquel cas une seule configuration géométrique est possible- peuvent exister sous deux formes géométriques différentes : une forme appelée Z (de l'allemand Zusammen) et une autre E (de l'allemand Entgegen). La forme Z correspond à la conformation dans laquelle le substituant le plus "élevé" -selon la règle séquentielle Cahn-Ingold-Prelog [125] - en α de la double liaison se positionne du même côté que le groupement OH, alors que dans la forme E, il se situe à l'opposé (figure II-6).

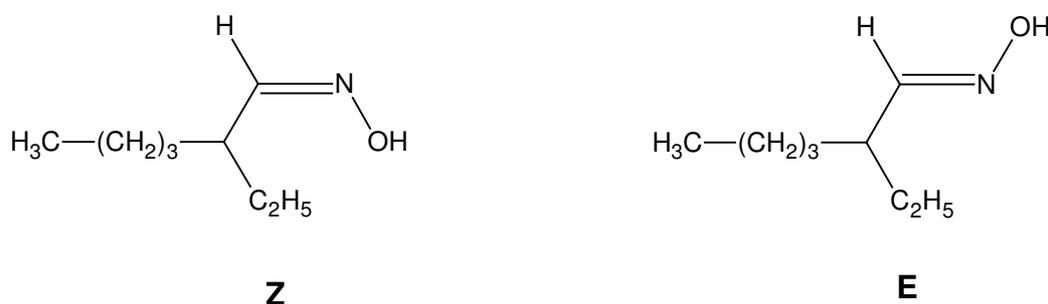


Figure II-6 : Isomères géométriques de la EHO.

Cette isométrie géométrique est relativement importante, particulièrement lors de l'extraction liquide-liquide. En effet, généralement, seul l'isomère E permet l'extraction des métaux [23,27,22,126]. Toutefois comme nous le verrons plus loin, cet isomère est souvent majoritaire.

Les enveloppes orbitales des isomères E et Z sont schématisées sur la figure II-7. Les atomes de carbone sont représentés en bleu clair, ceux d'hydrogène en jaune, celui d'azote en bleu foncé, tandis que l'atome d'oxygène est dessiné en rouge.

On constate que la conformation E est celle pour laquelle l'encombrement stérique est moindre. Ainsi, la complexation avec des éléments métalliques lors de l'extraction de ces derniers est alors favorisée.

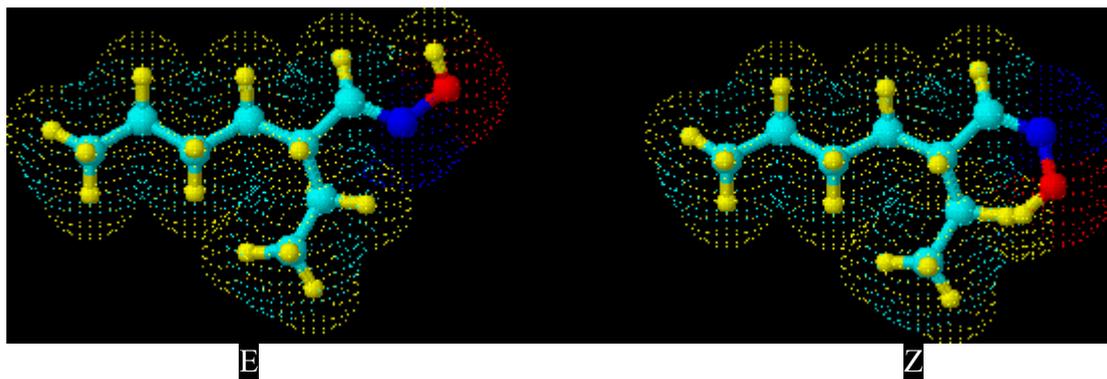


Figure II-7: Représentation 3D des deux isomères géométriques E et Z.

C : bleu clair
 H : jaune
 O : rouge
 N : bleu foncé

I.2.1.5. PROPRIETES ACIDO-BASIQUE DE L'OXIME 2-ETHYLHEXANAL

Contrairement aux hydroxyoximes qui possèdent deux protons ionisables [81], le proton oximique et le proton alcoolique l'oxime ne possède que le proton oximique. Cependant, seul la perte du proton alcoolique est observable, le pK_{OH} du proton oximique est beaucoup trop important

Pour ce qui concerne les oximes et particulièrement la EHO, leur pK_{OH} est généralement supérieur à 14 dans l'éthanol à 70 % en volume, ce qui exclut le dosage en milieu alcoolique.

Cependant, la fonction oxime possède un doublet libre sur l'azote, ce qui lui confère un caractère basique et donc la possibilité de se protoner en milieu acide fort. Ceci est réalisable à condition de choisir un milieu de dosage qui permette un décalage d'échelle d'acidité et augmente ainsi la basicité de l'atome d'azote. Ceci a notamment été réalisé sur certaines hydroxyoximes telle que la LIX63 [82]. Cette dernière a été dosée par potentiométrie en milieu acide acétique par de l'acide perchlorique.

Dans le cas précis de la EHO, ce dosage est impossible en raison de l'instabilité du composé en milieu acide trop fort.

I.2.1.6. STABILITE DE LA EHO

En milieu fortement acide, la EHO est susceptible de se dégrader. Ce phénomène doit donc être étudié avant de s'intéresser à l'utilisation de l'oxime en extraction liquide-liquide. En effet, les produits de dégradation ne posséderont probablement pas les mêmes propriétés extractives que la EHO, ce qui impliquera alors une diminution, voire une absence d'extraction.

Nous nous sommes ainsi efforcés de connaître les limites d'utilisation des oximes, en nous intéressant aux réactions de dégradation possibles.

I.2.1.6.a HYDROLYSE

Redden et coll. [26] ont constaté, qu'en présence d'acides organophosphorés, une dégradation de l'oxime 2-éthylhexanal en un mélange de NH_4Cl et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ était observée après un délai de trois semaines. Ils ont aussi mis en évidence un second type de dégradation caractéristique des oximes en milieu acide, c'est-à-dire leur hydrolyse, qui produit l'aldéhyde et l'hydroxylamine associée.

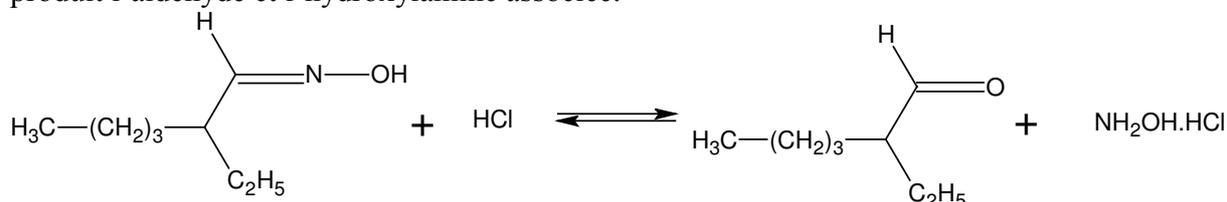


Figure II-8: Hydrolyse de la EHO en milieu acide chlorhydrique.

Cette réaction d'hydrolyse est connue depuis fort longtemps [108] et peut être initiée par chauffage de l'oxime en présence d'un acide minéral. On emploie le plus souvent l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau. L'oxime s'hydrolyse alors en l'aldéhyde (ou la cétone) correspondant, et le sel d'hydroxylamine.

Il est donc important de ne pas laisser trop longtemps l'oxime en contact avec un acide fort trop concentré. Toutefois, il est tout à fait envisageable d'utiliser cette oxime pour l'extraction de milieu fortement acide. En effet, les temps de contact entre la phase aqueuse et organique sont en général relativement courts.

I.2.1.6.b TRANSPOSITION DE BECKMANN [127]

Comme dans le cas de l'hydrolyse de la EHO, cette transposition a lieu en présence d'acides minéraux, tels que l'acide nitrique, sulfurique ou chlorhydrique. Cette réaction est caractéristique des oximes et les transforme alors en amides substituées (figure II-9).

Le mécanisme réactionnel implique la conversion du groupement hydroxyle de l'oxime par le groupe partant situé sur le carbone de la double liaison. L'ionisation et la migration ont lieu à travers un processus concerté. Le groupe placé en position anti de l'oxime est le groupe qui migre. Il en résulte la formation d'un ion nitrile, lequel capture le nucléophile. L'hydrolyse s'ensuit.

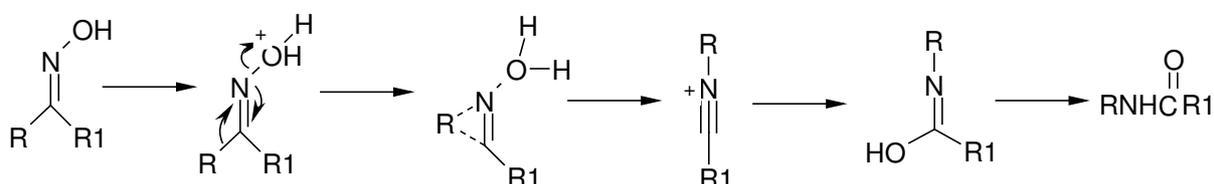


Figure II-9 : Transposition de Beckmann

Finalement, en présence d'acides minéraux, la transposition de Beckmann et l'hydrolyse de l'oxime sont deux réactions envisageables. En ce qui concerne la EHO, nous avons vu que Redden et coll. [26] ont mis en évidence son hydrolyse. Cependant, Keeney [95] a montré qu'en présence d'acide minéral, l'hydroxyoxime LIX63 subissait de façon prédominante un réarrangement de Beckmann. Ce n'est que pour de fortes concentrations

d'acide nitrique qu'il a pu observer une désoxydation en hydrocétone.

Par conséquent, en l'absence de toute étude systématique, il est très difficile de déterminer avec exactitude les produits de dégradation. Néanmoins, en milieu fortement acide, il est fort probable que l'hydrolyse de la EHO soit la réaction prédominante.

I.2.1.6.c OXYDATION

Les aldoximes sont aussi très facilement transformées en peroxyde par différents oxydants, en particulier sous l'influence de l'acide nitreux ou encore de l'acide nitrique, du ferricyanure de potassium et de l'hypochlorite [108]. De plus, il y a souvent enchaînement simultané d'atomes de carbone donnant des peroxydes de dicétone [129] (figure II-10).

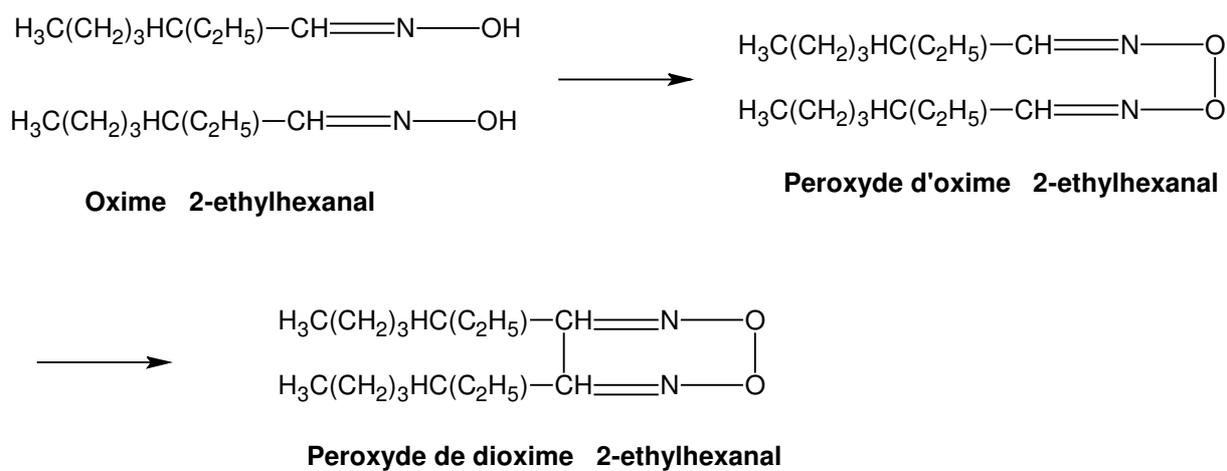


Figure II-10 : Oxydation de la EHO.

Ces réactions d'oxydation n'ont, semble-t-il, jamais encore été observées dans le cadre de l'extraction liquide-liquide. Cependant, elles ne doivent pas être oubliées lorsqu'une dégradation de l'oxime intervient.

I.2.1.6.d STABILITE A LA LUMIERE

Concernant la stabilité à la lumière de la EHO, aucune étude ne semble avoir été faite à ce sujet. Cependant, selon Olszanowski et Krzyzanowska [130, 131] les hydroxyoximes de la famille de l'oxime de la benzophénone peuvent se dégrader par hydrolyse et la lumière est un facteur influençant cette dégradation.

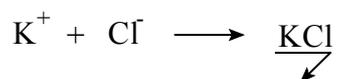
On peut toutefois noter que lors de notre étude, aucune dégradation ou baisse du pouvoir extractant n'a été observé lorsque la EHO était exposée ou non à la lumière.

D'autres réactions de dégradation des oximes sont possibles, notamment la réduction en amine ou la déshydratation en nitrile. Mais ce type de réactions nécessite des conditions opératoires particulières qui les rendent inconcevables en extraction liquide-liquide. On ne les décrira donc pas dans le cadre de ce travail.

II. SYNTHÈSE, PURIFICATION ET CARACTÉRISATION DE LA EHO

II.1. SYNTHÈSE

Une variante de la synthèse présentée lors du chapitre sur la synthèse générale des oximes, a été étudiée [132] (le protocole opératoire est décrit en annexe I). La pyridine est un réactif nocif et dangereux pour l'homme, il est ici possible et judicieux de la remplacer par de l'acétate de potassium, base beaucoup moins toxique. Tout comme la pyridine, l'acétate de potassium permet de fixer le pH de la réaction à un niveau ni trop faible ni trop fort et de jouer le rôle de capteur de proton. Cette substitution de la pyridine, par l'acétate de potassium engendre en solution aqueuse, un précipité de chlorure de potassium dû à la réaction entre l'ion chlorure provenant de l'hydroxylamine et l'ion potassium provenant de l'acétate de potassium :



Pour dissoudre ce précipité et séparer la phase aqueuse de la phase organique contenant l'oxime, de l'eau est ajoutée en fin de réaction.

Afin de solubiliser l'aldéhyde (oxime de la 2-éthylhexanal) dans la phase aqueuse contenant l'hydroxylamine chloré, de l'éthanol à 95 % est ajouté à la solution.

La réaction d'oximation est réalisée à l'air libre dans un bêcher, à une température comprise entre 65 et 75°C. Cela permet d'éliminer l'éthanol par évaporation ($T_{\text{Ebullition}} = 78,3 \text{ }^\circ\text{C}$) au cours de la réaction. Il ne sera donc pas nécessaire en fin de réaction, de distiller l'éthanol.

La réaction terminée, la phase aqueuse est séparée de la phase organique par simple décantation.

Le mécanisme de la synthèse de la EHO est présenté dans son ensemble figure II-11. Pour la gamme de concentration d'acide (proton) utilisée ici, les deux mécanismes limitants, décrits précédemment, cohabitent [123]. Le mécanisme général fait donc intervenir deux étapes limitantes conduisant au même intermédiaire :

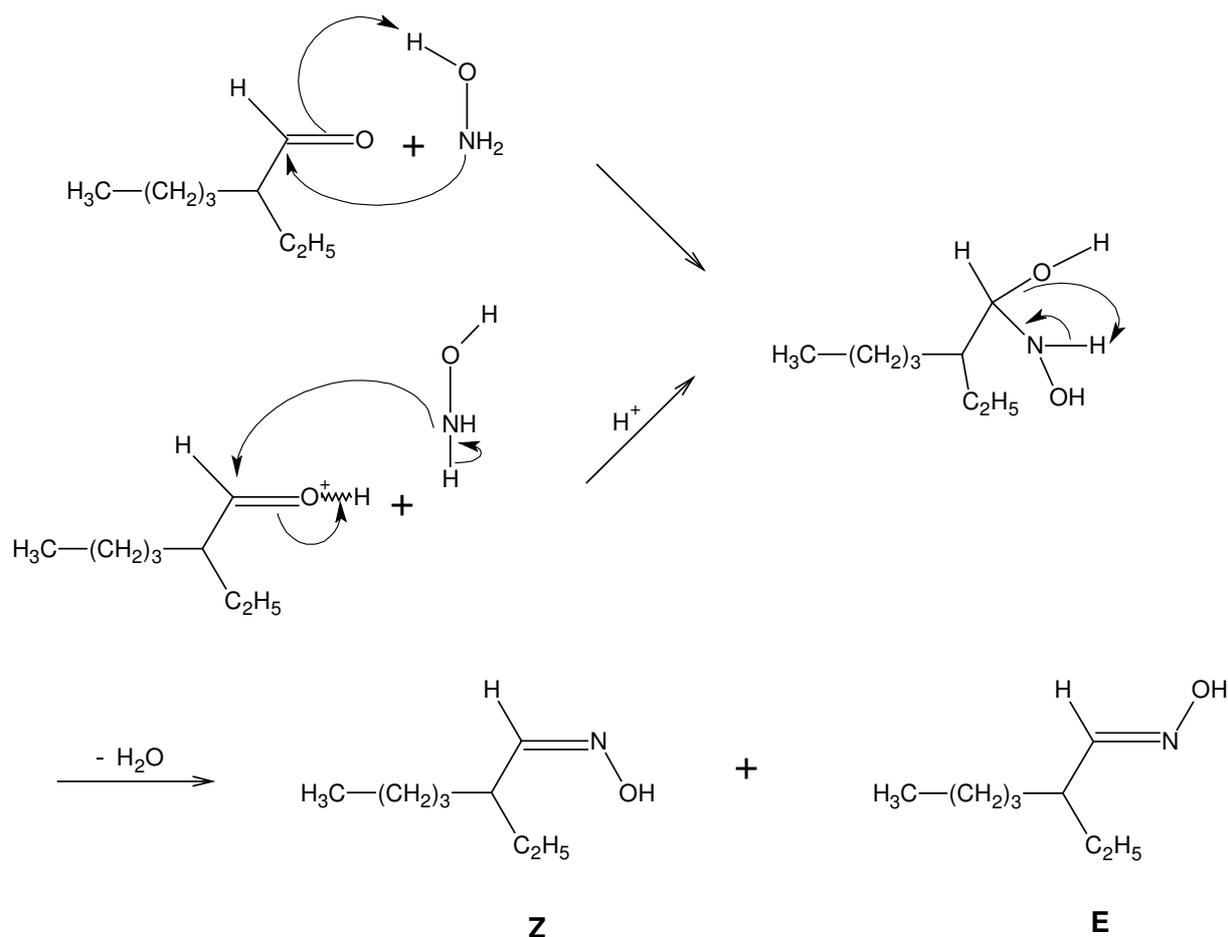


Figure II-11 : Synthèse de l'oxime 2-éthylhexanal.

II.2. PURIFICATION

La phase organique est lavée à l'eau chargée en chlorure de sodium, afin de permettre un meilleur relavage, puis avec une solution de carbonate de potassium. Ce dernier permet, grâce à son caractère basique, d'éliminer le restant des produits de dégradation acide présent en phase organique, en les faisant passer sous forme ionique. Ces espèces sont solubles en phase aqueuse, elles seront donc éliminées de la phase organique. Un dernier lavage avec la solution de chlorure de sodium est ensuite effectué sur la solution organique. La solution organique obtenue est ensuite séchée sur du sulfate de sodium, ou simplement centrifugée.

Enfin, l'oxime est distillée sous vide à l'aide d'une colonne de vigreux d'environ 35 cm de haut.

II.3. CARACTERISATION DE L'OXIME 2-ETHYLHEXANAL

Différentes méthodes plus ou moins sophistiquées ont été mises en œuvre afin de caractériser l'oxime obtenue après purification.

II.3.1. MESURE DE L'INDICE DE REFRACTION

Grâce à une étude antérieure [22], la valeur de l'indice de réfraction de la EHO est connue. Il est alors très simple de vérifier si notre produit correspond à ce qui est attendu.

La valeur obtenue à l'aide d'un réfractomètre est $n_D^{24}=1,4453$. Or la valeur tabulée est donnée à 20 °C. Nous utilisons alors la formule empirique classique [133] ci-dessous afin d'accéder à la correspondance à 20°C :

$$n^{20} = n^t + 0,00045(t-20)$$

On obtient un indice de $n_D^{20}=1,4471$.

On peut alors penser que le produit obtenu est bien la EHO, puisque l'indice de réfraction de l'aldéhyde 2-éthylhexanal déterminé par Preston [134] est de $n_D^{20}=1,4455$.

II.3.2. SPECTROMETRIE INFRAROUGE

Le produit obtenu est analysé par spectrométrie infrarouge. Cette technique est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Un rayonnement infra-rouge monoénergétique est absorbé par une liaison chimique définie. L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer "l'assemblage de sphères" que constitue la molécule en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons. On définit le nombre d'onde noté $\bar{\nu}$, comme l'inverse de la longueur d'onde $\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}$. Il s'exprime en cm^{-1} .

L'énergie correspondante est :

$$E=h\frac{c}{\lambda}=h\bar{\nu}c$$

où $h=6,626.10^{-34}$ J.Hz⁻¹ est la constante de Planck et $c=2,998.10^8$ m.s⁻¹, la vitesse de la lumière dans le vide.

Le spectre du produit synthétisé est présenté sur la figure II-13.

Le tableau II-2 donne les principales bandes d'absorption des oximes relevées dans la littérature.

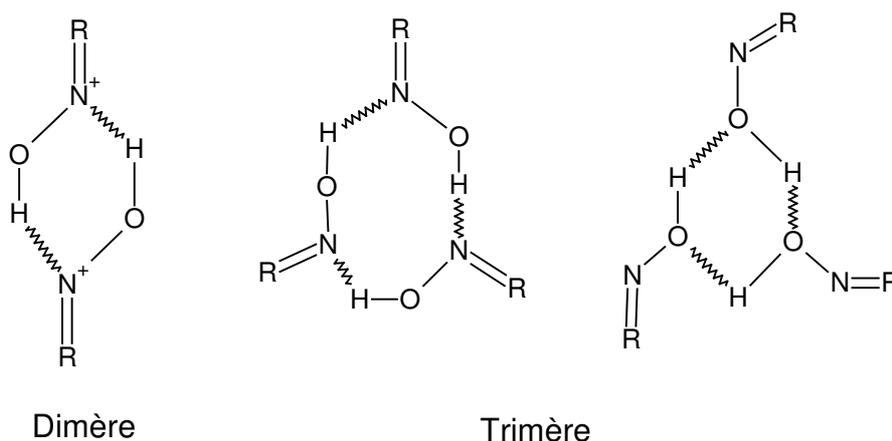
Tableau II-2: principales bandes d'absorption dans l'infrarouge pour les oximes.

Groupe Fonctionnel	Vibration	Région (cm ⁻¹)	Intensité	Référence
C=N	élongation	1675	faible	[135]
		1690-1620		[136]
		1685-1650		[137]
N-H	élongation	3400-300		[136]
N-O	élongation	960-930	forte	[136]
		1070-800		[137]
O-H libre	élongation	3650-3500	forte	[136]
O-H lié	élongation	3170,3120	forte	[138]
		3300-3130		[136]
O-H	déformation	1475-1315	Moyenne et large	[136, 137]

La fréquence de vibration des bandes d'élongation du groupement N-H diminue généralement en présence d'une liaison hydrogène.

Les bandes de vibration du groupement C=N ont tendance à devenir faibles lorsque l'espèce considérée est une oxime aliphatique. De plus, les fréquences d'absorption deviennent plus élevées que celles données dans le tableau II-2 (référence [136]).

La vibration des bandes d'élongation du groupement O-H a lieu vers 3650-3570 cm⁻¹ en solution dans un solvant non polaire. Ces bandes sont déplacées vers des plus fortes fréquences lorsqu'il existe des liaisons hydrogène [139,140]. Dans le cas de l'oxime acétate (acétaldoxime) et de l'oxime acétone (acétonoxime), Lüttke et coll. [141] observent que les fréquences d'absorption des deux oximes sont respectivement de 3600 et 3604 cm⁻¹ lorsqu'elles sont sous forme monomère. Par contre si ces oximes sont sous forme dimère ou trimère, alors les bandes d'absorption se déplacent vers les fréquences élevées et ont pour valeurs : 3130 et 3300 cm⁻¹ pour l'oxime acétate et 3130 et 3290 cm⁻¹ pour l'oxime acétone. Les deux bandes d'absorption observées lorsque l'oxime est associée s'expliquent par les différentes liaisons hydrogène que peuvent former ces espèces (figure II-12).

**Figure II-12 :** Différentes associations des oximes [141].

En ce qui concerne les isomères Z et E de l'oxime, Hadzi et Premru [139] ont montré que pour les bandes d'élongation du groupement O-H, l'isomère Z avait souvent une fréquence d'absorption supérieure à celle de l'isomère E. Grâce à l'analyse par rayon X des oximes

solides, ils expliquent ce phénomène par le fait que les isomères de type Z ont tendance à former des dimères alors que les isomères E s'associeraient sous forme de chaînes plus importantes [142,143]. Or ces derniers types d'association tendent à former des liaisons hydrogène plus fortes que les dimères. Cela expliquerait donc que la fréquence d'absorption de l'isomère E soit plus faible que celle de l'isomère Z.

Cependant, en phase liquide, les oximes forment préférentiellement des dimères et des trimères, et cela quel que soit le type d'isomère. Les fréquences d'absorption sont alors identiques, mais plus faibles que celle de l'isomère E cristallisé. Pourtant, il est important de remarquer que Ashbrook [81] observe pour plusieurs hydroxyoximes (LIX 64, LIX 65N et LIX 70) des différences de fréquence entre les bandes d'élongation des isomères E et Z. Dans tous les cas, les fréquences d'absorption de l'isomère E sont plus faibles que celles de l'isomère Z, qu'il s'agisse d'un groupement O-H libre ou lié.

D'autre part, ces mêmes auteurs arrivent à différencier les isomères E et Z de l'oxime acétate, grâce aux bandes de déformation du groupement O-H dans la région 250-1450 cm^{-1} . Ils observent que, sur les deux bandes de déformation de l'isomère Z, l'une des fréquences est plus faible, et l'autre plus forte que les deux fréquences correspondantes de l'isomère E. Schématiquement, cela signifie que les deux bandes de déformation de l'isomère E sont "entourées" par les deux bandes de déformation de l'isomère Z. De plus, il existe dans cette même zone d'absorption une possibilité d'interaction entre les groupements O-H et C-H, impliquant des fréquences d'absorption différentes suivant qu'il s'agit de l'isomère E ou Z.

Les différentes bandes d'absorption correspondant au produit synthétisé, ainsi que leurs attributions, sont présentées dans le tableau II-3 ci-dessous.

Tableau II-3: Attribution des bandes d'absorption relevées sur le spectre IR de l'oxime synthétisé.

Région (cm^{-1})	Intensité	Attribution	Vibration
3230	Forte et Large	O-H lié (isomère E)	élongation
3100	Forte et Large	O-H lié (isomère Z)	élongation
2960-2840	Forte	C-H	élongation
1645	Faible	C=N	élongation
1455	Moyenne	O-H (isomère Z)	déformation
1372	Moyenne	O-H (isomère E)	déformation
1336	Moyenne-Faible	O-H (isomère E)	déformation
1282	Faible	O-H (isomère Z)	déformation
930	Moyenne	N-O	élongation

A la lecture de ce tableau, nous remarquons que le spectre IR présenté sur la figure II-13 est caractéristique d'une oxime. Cette dernière, c'est-à-dire l'oxime 2-éthylhexanal synthétisée, contient un mélange d'isomères E et Z dont il est difficile d'évaluer le pourcentage. Au vu des bandes d'élongation du groupement OH situées à 3230 et 3100 cm^{-1} , on peut juste supposer, sans pouvoir l'affirmer, que l'isomère E est majoritaire.

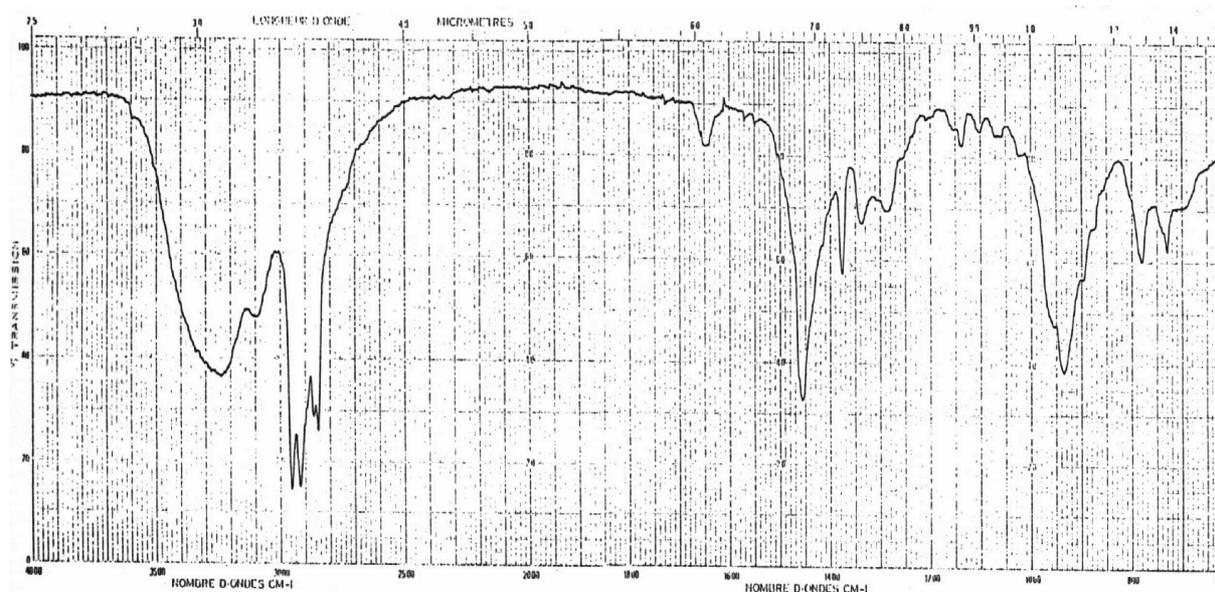


Figure II-13 : Spectre infrarouge de la 2-éthylhexanal oxime.

II.3.3. SPECTROMETRIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, RMN, est une autre méthode qui permet d'identifier le produit analysé.

Elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Ces derniers possèdent une charge en rotation qui, dans certains cas, peut entraîner l'existence d'un moment magnétique nucléaire. Sa valeur dépend du nombre de spin nucléaire. Les noyaux dont le spin est égal à $\frac{1}{2}$ se prêtent particulièrement bien à l'étude RMN. Si on soumet un noyau de spin I non nul à l'influence d'un champ magnétique externe \vec{H}_0 , uniforme et intense, son moment magnétique $\vec{\mu}$ tend à s'orienter par rapport à \vec{H}_0 . Pour une valeur de \vec{H}_0 donnée, il y peut y avoir absorption d'une radiation de fréquence ν , suivit d'une transition d'un niveau 1 au niveau 2 de plus haute énergie.

Le déplacement chimique δ est un nombre sans dimension (rapport de deux fréquences) mais que l'on exprime en parties par million (ppm). δ lu sur l'échelle de mesure est la valeur par rapport au pic du proton du tétraméthylsilane (TMS).

Nous avons réalisé un premier spectre RMN du proton ^1H (figure II-14), puis un second spectre du carbone ^{13}C (figure II-15).

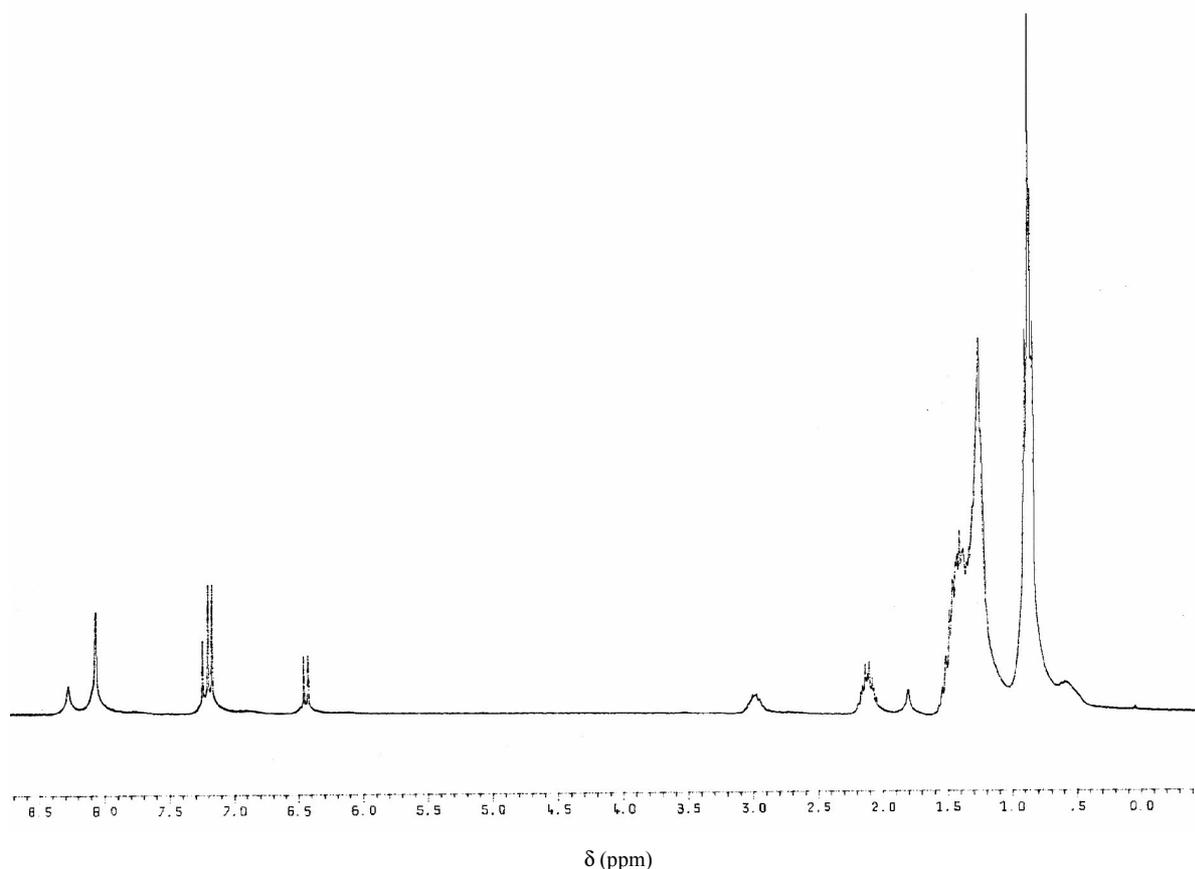


Figure II-14: Spectre RMN ^1H de l'oxime 2-éthylhexanal après purification. Solvant CDCl_3 , 250 MHz (abscisse en ppm par rapport au TMS).

Il est tout d'abord important de préciser ici que le singulet situé à 7,35 correspond au proton du solvant.

Le spectre RMN du proton se présente relativement clairement. On peut observer entre 0 et 2,5 ppm les pics caractéristiques des protons des différents groupements alkyls présents dans l'oxime 2-éthylhexanal.

Le proton le plus déblindé est celui porté par l'oxygène. En effet, ce dernier subit à la fois l'effet inducteur attracteur de l'oxygène et de l'azote. De plus, le pic relatif à ce proton ne subit aucun couplage. Aucun autre atome d'hydrogène ne se trouve à moins de 4 liaisons de ce dernier. Les deux singulets présents à 8,05 et 8,3 ppm correspondent donc au proton oximique. Un des singulets correspond à la configuration Z et l'autre à la configuration E. On peut penser que le déblindage du proton oximique sera plus important dans le cas de l'isomérisation Z. En effet, la présence du groupement alkyl dans l'environnement du proton oximique a pour conséquence d'engendrer un déblindage plus important de ce proton, comparé à celui de la configuration E. En effet, les groupements alkyl ont un pouvoir inducteur donneur plus prononcé que l'hydrogène porté par le carbone lié par une double liaison avec l'azote.

Le proton porté par le carbone éthylénique forme quant à lui un doublet. En effet, il est lié directement à un carbone portant deux protons dit "équivalents". Les deux doublets situés à 6,45 et 7,2 ppm correspondent donc à ce proton. Il existe deux doublets, car les deux

configurations Z et E coexistent en solution. Le proton le plus déblindé correspond à celui porté par la configuration E. En effet, la proximité de l'oxygène dans la configuration E, implique un plus fort déblindage que la proximité des groupements alkyles obtenue dans la configuration Z. Le doublet situé à 7,2 ppm peut donc être attribué au proton de la configuration E.

Cela est confirmé par Kopczynski et coll. [138] qui, dans le cas de la 2-éthylhexanal oxime dans le DMSO, trouve un déplacement de 7,08 ppm pour le proton du groupement éthylénique de la configuration E et de 6,36 ppm dans le cas de la configuration Z. De même pour le proton oximique, il trouve un déplacement de 10,32 et 10,52 ppm respectivement, pour les configurations E et Z.

Nous comparons dans le tableau II-4, les différents déplacements chimiques observés sur notre spectre de RMN- H^1 et celui de Kopczynski et coll. [138].

Tableau II-4 : Déplacement chimique en RMN- H^1 pour la 2-éthylhexanal oxime.
* Corresponds au déplacement chimique observé sur notre spectre.

Configuration	Fonction	Multiplet	Déplacement	Réf.
E	CH=	Doublet	7,08	[138]
			7,2	*
Z	OH	Singulet	10,32	[138]
			8,05	*
E	CH=	Doublet	6,36	[138]
			6,36	*
Z	OH	Singulet	10,52	[138]
			8,3	*

Le spectre RMN- C^{13} du carbone 13 permet également de confirmer la présence de l'oxime. Sur ce spectre, on observe tout d'abord entre 70 et 80 ppm, le pic correspondant au carbone du solvant CCl_3 . Puis on peut différencier les différents pics relatifs au squelette carboné de l'oxime allant du carbone C_6 à C_2 . Le carbone C_6 est le carbone le moins déblindé et C_2 le plus déblindé.

De même on peut observer les carbones C_1' à C_2' relatifs à la ramification C_2H_5 , où le déplacement chimique de C_2' est plus faible que C_1' .

Enfin, le carbone le plus déblindé correspond au carbone C_1 . On peut d'ailleurs observer un pic correspondant au carbone de chaque configuration Z et E, le carbone de la configuration Z étant le carbone le plus déblindé.

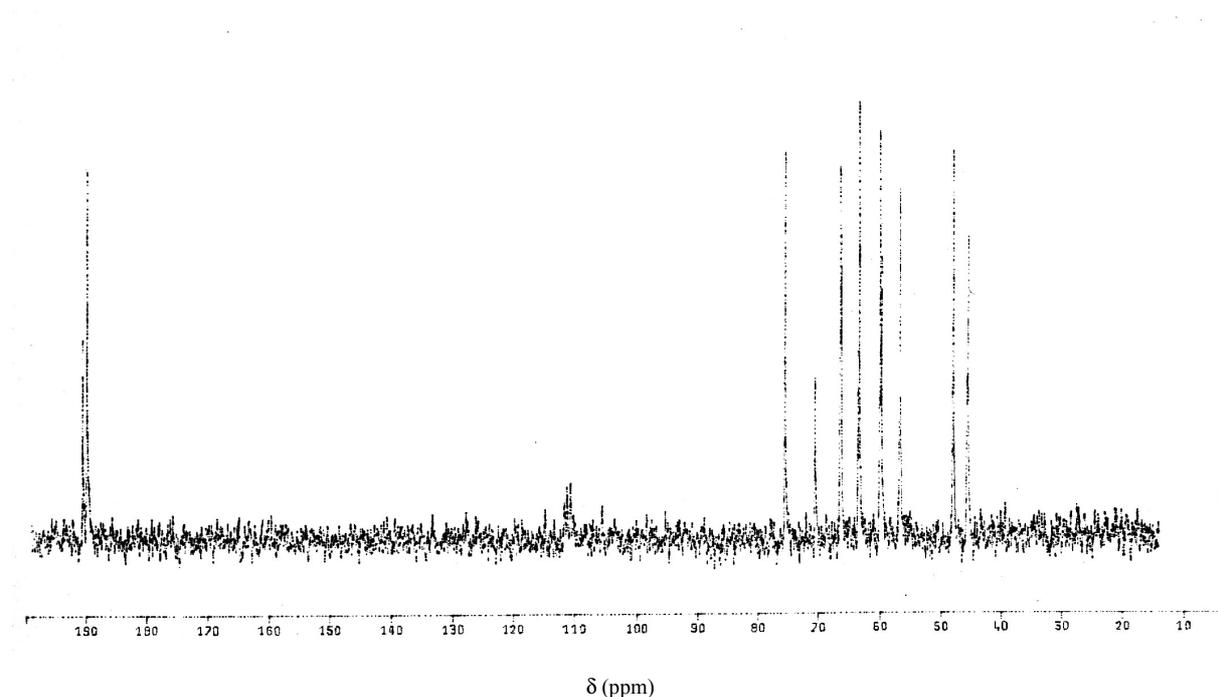


Figure II-15 : Spectre RMN ^{13}C de l'oxime 2-éthylhexanal après purification. Solvant CDCl_3 , 250 MHz (abscisse en ppm par rapport au TMS) .

Kopczynski et coll. ont trouvé un spectre comparable pour la 2-éthylhexanal oxime. Les déplacements chimiques qu'ils ont pu identifier sont regroupés dans le tableau II-5.

Tableau II-5 : Déplacement chimique en RMN- C^{13} pour la 2-éthylhexanal oxime.

Configuration	Carbone	Déplacement chimique	Référence
Z	C_1	154,03	[138]
E	C_1	152,79	[138]

II.3.3.1. CONCLUSION

Les spectres RMN- H^1 et RMN- C^{13} confirment ici la présence unique de la 2-éthylhexanal oxime. Nous avons également pu mettre en évidence la présence des configurations Z et E dont le rapport peut être calculé notamment à partir de l'intensité des pics relatifs au proton oximique . Le rapport des intensités est alors proche de $\frac{\text{E}}{\text{Z}} \approx 3$.

II.3.4. MESURE DE LA PURETE DE L'OXIME DE LA 2-ETHYLHEXANAL

II.3.4.1. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) se caractérise par sa phase mobile, qui est un gaz appelé gaz vecteur, constitué généralement par de l'azote, de l'hélium ou de l'hydrogène. Ce fluide traverse une colonne renfermant des granulés poreux, imprégnés d'un liquide très peu volatil qui constitue la phase stationnaire. La phase stationnaire peut aussi être constituée uniquement d'un adsorbant solide. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé, puis ses différents constituants sont séparés en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire.

La spectrométrie de masse, quant à elle, permet de déterminer des masses moléculaires. Ceci est rendu possible par le fait que des particules chargées, qui se déplacent au travers d'un champ magnétique sont déviées de leur trajectoire rectiligne, les espèces plus légères l'étant plus que les espèces les plus lourdes.

Deux types d'analyses ont été réalisées. Tout d'abord l'analyse de l'oxime par chromatographie en phase gazeuse (CPG), puis l'analyse du même échantillon par CPG couplé à un spectromètre de masse.

Le premier chromatogramme (figure II-16) est obtenu à une température constante de 140°C dans une colonne apolaire de type SE-30. 0,1 µL d'échantillon pur a été injecté directement dans la colonne.

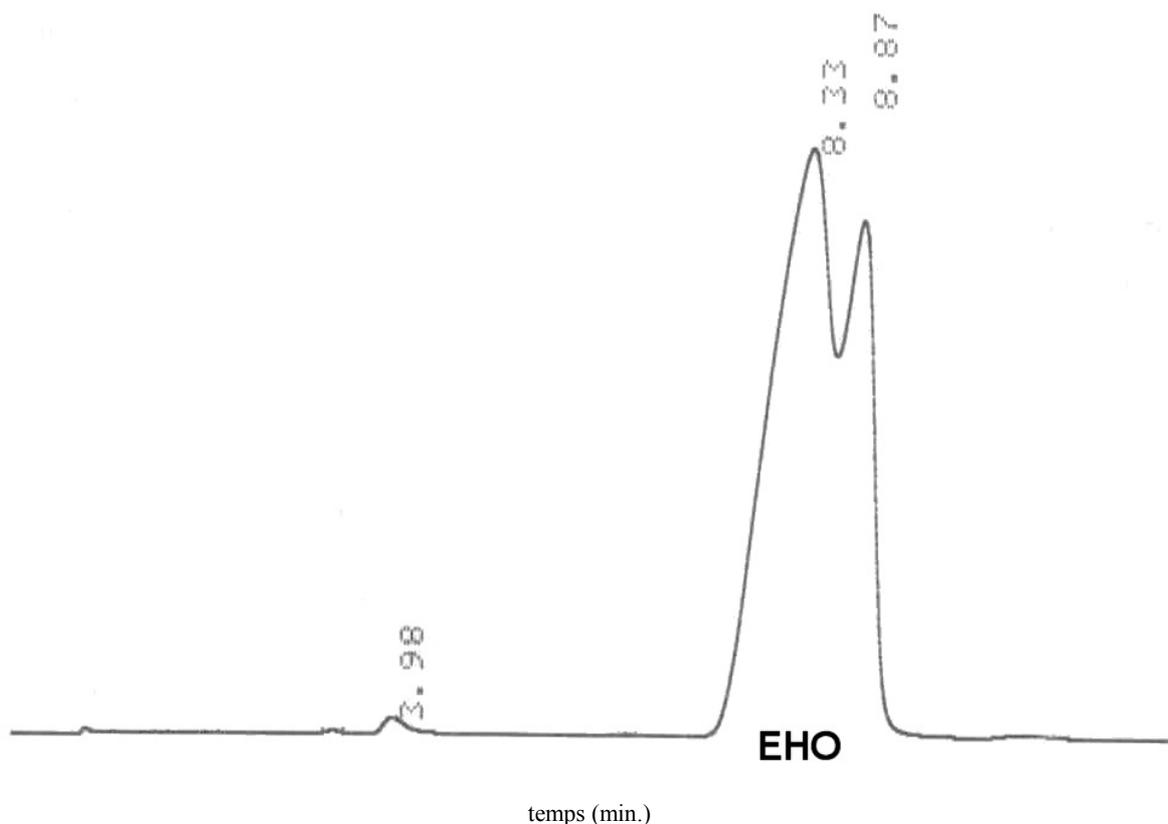


Figure II-16 : Chromatogramme de la EHO. Colonne semi-polaire, T°=140°C.

Le spectre obtenu présente principalement deux grands pics très mal séparés dont les

temps de rétention sont : 8,33 et 8,87 min. Ces pics représentent 98 % de la totalité du produit injecté. On peut observer vers 3,98 min un autre pic correspondant à environ 2 % du produit injecté. Ce dernier peut être assimilé à des impuretés.

Afin d'identifier précisément les deux pics majoritaires et de vérifier qu'il ne reste pas en solution de résidus de synthèse, nous avons passé l'aldéhyde 2-éthylhexanal (réactif de départ) en CPG. Sur le chromatogramme (non présenté ici), on observe la présence d'un seul pic majoritaire (97 %) à un temps de rétention de 3,22 min.

Les deux pics observés sur le chromatogramme de l'oxime 2-éthylhexanal (figure II-16) ne sont donc pas dus à l'aldéhyde précurseur de l'aldoxime.

Une autre hypothèse sera envisagée après analyse du chromatogramme et du spectre de masse obtenu grâce au couplage CPG-SM (Fisons) comportant un spectromètre de masse MD 800 à analyseur quadripolaire.

La colonne du chromatographe est une colonne capillaire de type DB5 (S & W Scientific), moyennement polaire, greffée $[O Si(CH_3)_2]_n-[O Si(C_6H_5)_2]_m$ de 0,25 mm de diamètre interne, de 30 m de long et de 0,25 μm d'épaisseur interne. Le gaz vecteur est l'hélium et a un débit de $1 mL \cdot min^{-1}$.

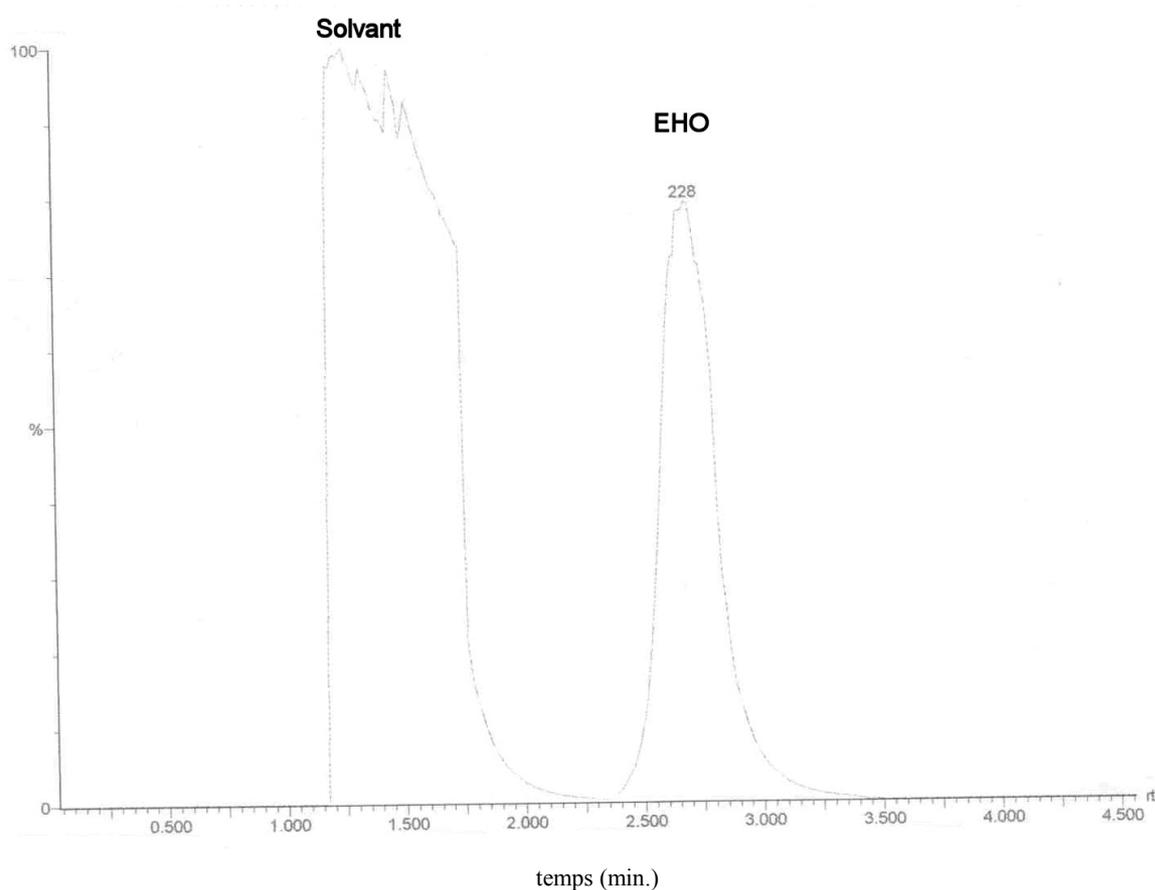


Figure II-17 : Chromatogramme de la EHO purifiée dans CCl_4 sur une colonne de type DB5.

Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure II-17. On observe qu'il ne contient qu'un seul pic, en effet le *mur* situé à des temps de rétention inférieurs correspond au *mur* du solvant élué avant le produit à analyser. Ce pic représente 99 % du produit injecté. Le spectre de masse caractéristique de ce pic est lui aussi, présenté sur la figure II-18. Après analyse des principales fragmentations (Annexe II), les pics majoritaires ont pu être identifiés. On est donc bien en présence de l'oxime 2-éthylhexanal.

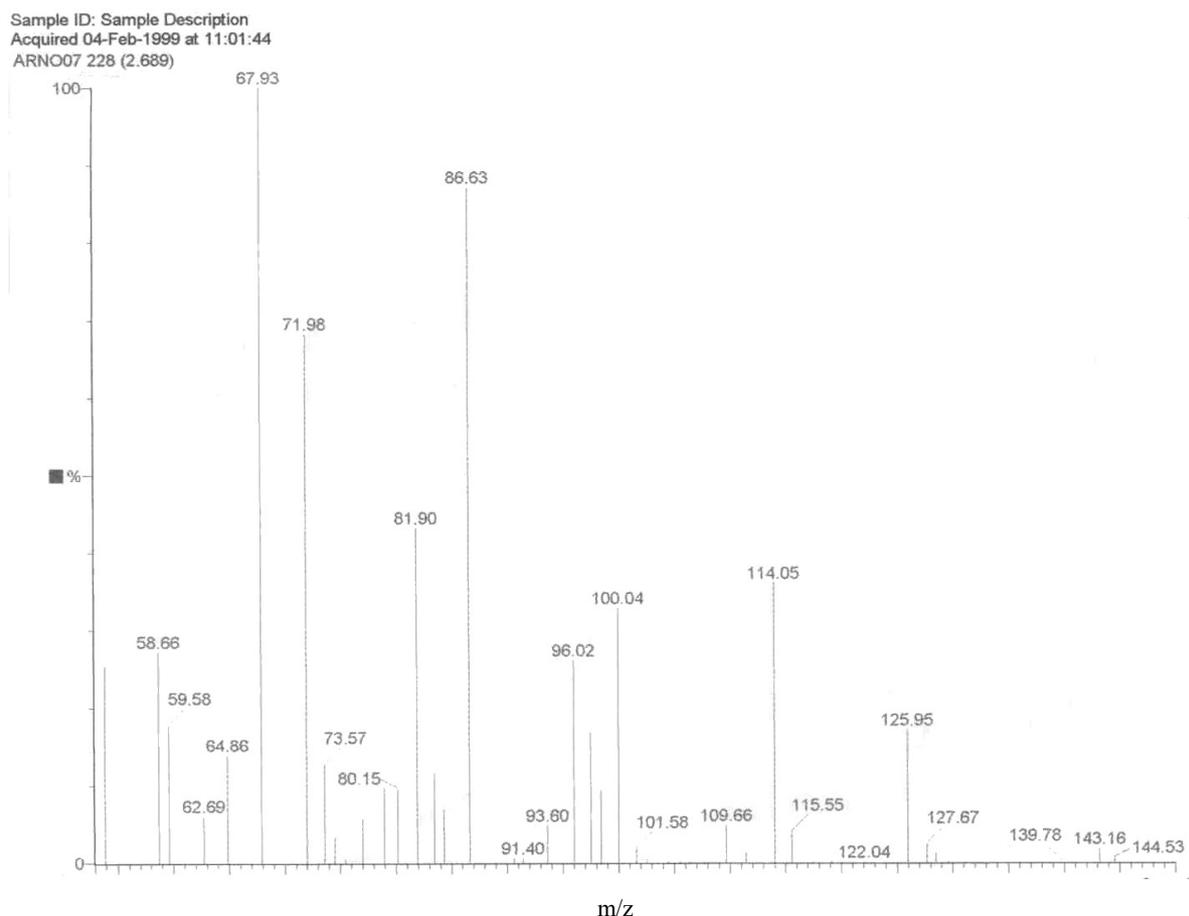


Figure II-18 : Spectre de masse de la 2-éthylhexanal oxime.

Cependant, il reste le problème du double pic observé sur le chromatogramme de la figure II-16. A présent que l'on est sûr qu'il n'y a pas de mélange de deux produits différents, on peut affirmer que les deux pics observés sont dus aux deux isomères E et Z. Cela peut paraître étonnant, mais il s'avère que la colonne utilisée (SE-30) permet un début de séparation des deux isomères E et Z. Pour l'attribution de chaque pic à un des deux isomères, il faut observer les deux conformations et s'apercevoir que l'isomère Z, risque d'être moins vite élué que son homologue E du fait qu'il positionne du même côté de la double liaison à la fois un groupement polaire et non polaire. L'isomère Z aura donc un temps de rétention supérieur à l'isomère E.

Après intégration de l'aire sous les pics relatifs aux deux isomères (Figure II-16), on peut donner les pourcentages de chaque isomère de la 2-éthylhexanal oxime obtenue :

Isomère E : 76 %

Isomère Z : 22 %

Ce résultat confirme celui trouvé par analyse RMN ($E/Z = 3$).

III. L'ACIDE PHOSPHORIQUE DI-2-ETHYLHEXYL (D₂EHPA)

L'acide phosphorique di-2-éthylhexyl, encore appelé plus couramment D₂EHPA, est un di-ester mono acide dont la formule semi-développée est présentée figure II-19 :

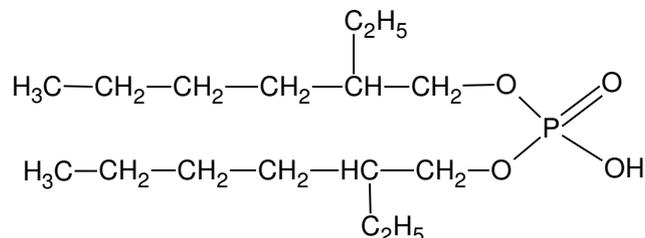


Figure II- 19 : Formule semi-développée du D₂EHPA.

III.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les propriétés physico-chimiques du D₂EHPA sont présentées dans le tableau II-6.

Tableau II-6 : Propriétés physico-chimiques du D₂EHPA.

* : Valeur expérimentale

Composition	C(59.60%) H(10.94%) O(19.85%) P(9.61%)		
Poids moléculaire	322,42		
Point d'ébullition (°C)	165°C *		
Indice de réfraction n_D^{20}	1,4471 *	1,442 [144]	1.449 ± 0.02 [122]
Densité d_4^{20} (g.cm ⁻³)		0,976-0,977 [144]	0.983 ± 0.06 [122]
pKa ₁		1,72 [144]	
Viscosité Pa s (20°C)		5,6 [144]	
Volume Molaire (cm ³)			327.7 ± 3.0 [122]
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)			34.0 ± 3.0 [122]
Polarisabilité (cm ³)			34.88 ± 0.5 10 ⁻²⁴ [122]

Il est important de noter que, malgré un point d'ébullition de 165°C, le D₂EHPA se dégrade pour des températures supérieures à 50°C.

La solubilité dans l'eau du D₂EHPA est très faible, puisque inférieure à 3.10⁻⁴ mol.L⁻¹ à 25°C. Cette dernière diminue encore lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmente [145]. La solubilité de l'eau dans la phase organique contenant le D₂EHPA peut, quant à elle, augmenter notablement lorsque l'acide se convertit en sel lors de l'extraction d'un cation métallique. Ainsi, le transfert d'eau dans la phase organique D₂EHPA-benzène, croît linéairement avec la conversion de l'acide en son sel de sodium [146].

Le D₂EHPA est commercialisé par la société Sigma. Il est pur à 95 % et contient généralement des impuretés telles que l'acide phosphorique monoéthylhexyl (M₂EHPA) [147] (figure II-20), l'alcool 2-ethylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate.

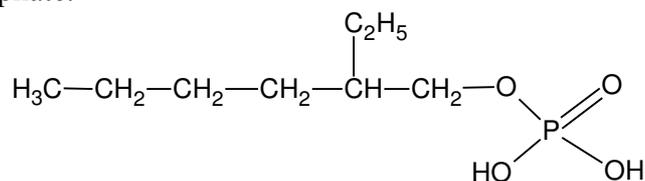


Figure II-20 : Formule semi-développée de l'acide phosphorique monoéthylhexyl (M₂EHPA)

Cependant, les impuretés les plus importantes sont le M₂EHPA et l'alcool. Les autres impuretés, même si elles sont susceptibles de gêner l'extraction d'un ion métallique en se combinant au D₂EHPA [148], sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

On comprend dès lors qu'il nous ait été nécessaire de purifier le D₂EHPA commercial, afin d'éliminer le maximum d'impuretés.

III.2. PURIFICATION DU D₂EHPA

Nous présentons ici deux méthodes de purification du D₂EHPA : une première, basée sur une séparation liquide-liquide et une seconde, faisant intervenir une précipitation sélective.

III.2.1. SEPARATION PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

La première méthode de purification consiste à séparer sélectivement le M₂EHPA du D₂EHPA grâce à une extraction liquide-liquide. Cette technique de purification s'appuie sur la différence de solubilité du D₂EHPA et de ses impuretés vis-à-vis de différents diluants. Acharya et coll. [144] ont montré que le M₂EHPA était plus soluble dans des diluants polaires que le D₂EHPA. Ils ont ainsi montré que le coefficient de distribution du M₂EHPA dans un diluant polaire augmente avec la diminution de la constante diélectrique de celui-ci, alors que celui du D₂EHPA augmente avec l'augmentation de la constante diélectrique. Une séparation optimale est alors obtenue pour une différence de constantes diélectriques la plus importante possible entre les deux diluants. Pour un diluant polaire donné, le coefficient de distribution du D₂EHPA est augmenté avec les solvants non polaires dans le sens : kérosène>hexane>cyclohexane>benzène>toluène>tétrachlorure de carbone>éther de pétrole>diethyl éther>chloroforme.

Pour le M₂EHPA et un solvant apolaire donné, le coefficient de distribution est augmenté dans le sens : glycol éthylène>>éthanol>>eau.

Se pose alors le problème de la récupération du D₂EHPA. -le M₂EHPA ne nous intéressant pas ici, il ne sera pas utile de le recycler-. En effet tous les solvants cités dans le cas du D₂EHPA ne sont qu'à quelques exceptions près, pas suffisamment volatils pour que l'on puisse les évaporer sans détruire le D₂EHPA.

Afin de réaliser la séparation du D₂EHPA, nous avons utiliser le pentane (solvant apolaire, ε=1,837 à 20°C) et l'éthylène glycol (solvant polaire, ε=41,4 à 20°C). En effet, le pentane (36,0 °C sous pression atmosphérique) étant un solvant très volatil son évaporation ne posera aucune difficulté. Cependant, la forte volatilité du solvant nous oblige à travailler en

vase clos afin d'éviter la perte de ce dernier.

Afin de déterminer la validité du protocole opératoire, il a fallu mettre au point une méthode de dosage du D₂EHPA et du M₂EHPA.

III.2.1.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La pureté et la disparition des autres espèces acides sont contrôlées par un dosage pH métrique [147] par de la soude en solution hydro-alcoolique (20-80 % en volume).

Nous présentons dans le tableau II-7 les concentrations respectives du D₂EHPA et du M₂EHPA dans le pentane en fonction du nombre de contacts (volume à volume) réalisé avec le glycol éthylène.

Tableau II-7 : Concentration respective en D₂EHPA et M₂EHPA dans le pentane après différents contacts avec le glycol éthylène.

Numéro du contact	[D ₂ EHPA] mol.L ⁻¹	[M ₂ EHPA] mol.L ⁻¹
0	2,97	0,106
1	2,95	0,017
2	2,95	~0

On constate qu'après deux contacts volume à volume avec l'éthylène glycol, il ne reste plus en solution que des traces non détectables de M₂EHPA.

Cette méthode de séparation semble concluante, d'autant que le pentane est relativement facile à éliminer.

Cependant, il reste le problème de l'alcool 2-éthylhexanol qui constitue la deuxième impureté dont la quantité ne peut être négligée. De par sa fonction alcool, ce dernier est relativement polaire, il est alors fort probable qu'il passe quantitativement avec le M₂EHPA dans l'éthylène glycol. Cependant nous n'avons mis en œuvre aucune technique d'analyse afin de le vérifier, c'est pourquoi nous avons proposé une seconde méthode de séparation qui elle permet d'éliminer l'alcool.

III.2.2. SEPARATION PAR PRECIPITATION SELECTIVE

Cette méthode est la plus courante, elle consiste à saturer le D₂EHPA avec un métal, tel que le baryum(II) [144] ou le cuivre(II) [149]. Le protocole opératoire précis de cette purification est présenté en annexe III.

Tout d'abord le D₂EHPA est dilué dans le diéthyl éther. Puis, il est salifié par du cuivre(II) dont la pureté ne doit pas être inférieure à 95 %. Le complexe cuivrique ainsi formé est précipité par un ajout d'acétone à la phase organique -le complexe Cu(D₂EHPA)₂ est insoluble dans l'acétone-. Le précipité est alors filtré et on récupère le complexe solide Cu(D₂EHPA)₂. Ce dernier est ensuite lavé à l'eau, puis contacté avec un acide concentré. Les dernières traces d'eau sont alors éliminées et l'on obtient un produit pur à 98 % environ.

Les résultats sont présentés dans le tableau II-8.

Tableau II-8 : Dosage du D₂EHPA et du M₂EHPA avant et après purification.

	[D ₂ EHPA] mol.L ⁻¹	[M ₂ EHPA] mol.L ⁻¹
Avant purification	2,97	0,106
Après purification	2,97	~0

On observe que les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus avec la purification par extraction liquide-liquide. Cependant, dans le cas de la précipitation sélective, seul le D₂EHPA est complexé avec le cuivre(II), et la majorité des autres impuretés pourra être éliminée, ce qui n'est pas forcément le cas de la séparation par solvant.

Pour toutes les études qui vont suivre et qui impliquent l'utilisation du D₂EHPA, nous avons préalablement effectué une purification par précipitation sélective.

III.3. CONCLUSION

Nous venons de montrer que la EHO et le D₂EHPA peuvent être obtenus avec une pureté égale à environ 98 %. Dans la suite de nos travaux, les études thermodynamique et cinétique concernant l'extraction du nickel seront constamment menées avec des extractants purifiés afin d'obtenir une reproductibilité parfaite.

PARTIE III

**THERMODYNAMIQUE DE
L'EXTRACTION**

Nous allons maintenant présenter les meilleures conditions d'extraction du nickel qu'il nous a été possible de mettre au point. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'extraction par la EHO seule, puis au mélange 2-éthylhexanal oxime (EHO) et acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D₂EHPA). Tous les paramètres thermodynamiques susceptibles d'influencer l'extraction du nickel seront étudiés.

L'étude du mécanisme d'extraction du nickel par la 2-éthylhexanal oxime dans le dodécane nécessite un minimum d'information quant au comportement du soluté dans le diluant et à la formations de multimères. La connaissance du nombre d'agréations de la EHO est absolument nécessaire à la détermination des coefficients stœchiométriques relatifs à la réaction d'extraction.

I. MESURE DU NOMBRE D'AGREGATION DE LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME (EHO) DANS LE DODECANE

I.1. THEORIE

La méthode la plus usitée permettant de mesurer le nombre d'agréations d'un composé dans un solvant donné est l'osmométrie à tension de vapeur. Cette technique analytique permet d'accéder à la masse molaire moyenne d'un soluté. De façon plus précise, il s'agit de mesurer des tensions de vapeur. La méthode est fondée sur la mesure de la différence de température ΔT entre deux thermistances (sondes), placées dans une cuve maintenue à température constante et saturée en solvant. Sur la première thermistance, une goutte de solvant est déposée. Une goutte du produit à analyser, dilué dans le même solvant, est déposée sur la seconde thermistance. Sur cette dernière, le solvant se condense et fait augmenter la température. Lorsque l'on atteint l'équilibre -il est important que ce temps d'équilibre soit approximativement le même pour toutes les mesures d'une même série- la différence de température ΔT est mesurée grâce à la différence de résistance ΔR mesurée à l'aide d'un pont de Wheatstone. ΔT est proportionnel à ΔR . ΔT étant elle-même proportionnelle à la concentration de soluté présente sur la thermistance, on obtient alors la relation suivante :

$$\Delta T = Cte \Delta R = k C$$

où C est la concentration en molalité (mol.kg^{-1}) du soluté et k, une constante déterminée grâce à un étalonnage préalable. Ce dernier est obtenu à l'aide d'un soluté qui ne forme aucune agrégation dans le solvant choisi. Le benzil, de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-OCC}_6\text{H}_5$, est généralement utilisé comme étalon. Cependant, il n'est pas toujours possible de le solubiliser dans le solvant considéré. Dans ce cas, certains auteurs utilisent une amine tertiaire, telle que la tridodecylamine (TLA) [150]. Le benzil n'étant que très peu soluble dans les alcanes et en particulier dans le pentane et le dodécane, nous avons choisi une amine tertiaire de masse molaire $353,66 \text{ g.mol}^{-1}$: la trioctylamine (TOA).

Ce système extractif étant dilué dans le dodécane à $24 \text{ }^\circ\text{C}$, il aurait été préférable d'utiliser ce même solvant pour les mesures osmométriques. Cependant la température d'ébullition du dodécane est située entre 215 et $217 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette forte valeur oblige, en osmométrie, à travailler à des températures proches de $130 \text{ }^\circ\text{C}$, de sorte que la tension de vapeur soit suffisamment élevée. En effet, plus on s'éloigne de la température d'ébullition du solvant, plus il est difficile pour ce dernier de saturer l'atmosphère de la cuve, et plus il sera

difficile de réaliser des mesures. Deux possibilités s'offrent alors : utiliser le dodécane comme solvant, mais déterminer le nombre d'agrégation à plus de 130°C, ou réaliser les mesures dans un autre solvant permettant d'obtenir des valeurs de \bar{n} (nombre d'agrégation) à une température de 24°C. On peut constater que plus la température de travail est importante, plus le nombre d'agrégation pour un même soluté diminue [151, 152, 153, 154]. A 130°C le nombre d'agrégation de la EHO n'a alors plus rien de comparable avec celui à 24°C. Nous avons donc opté pour la deuxième solution, c'est-à-dire changer de solvant pour pouvoir travailler à 24°C. Etant donné que le solvant initial est le dodécane, notre choix s'est orienté vers un alcane dont la chaîne carbonée comporte moins de 6 atomes de carbone [155]. Nous avons choisi d'utiliser le pentane dont la température d'ébullition est 37°C, ce qui permet de réaliser des mesures osmométriques à 24°C.

Le pentane et le dodécane étant tous les deux des alcanes, on considérera et on vérifiera, en première approximation, que le soluté (EHO) se comporte de façon identique dans l'un ou l'autre de ces solvants ($\epsilon_{\text{pentane}}^{20^\circ\text{C}} = 1,844$ et $\epsilon_{\text{dodécane}}^{20^\circ\text{C}} = 2,014$).

Remarque

Tous les calculs qui suivent supposent les hypothèses suivantes :

- 1)- Les solutions étalon dans le pentane sont considérées comme idéales.
- 2)- L'unité moléculaire fondamentale, le monomère, s'associe pour former des multimères.
- 3)- Les agrégations obéissent à la loi d'action de masse.
- 4)- Dans l'échelle des concentrations considérées, les coefficients d'activité sont constants. Les concentrations sont donc assimilables aux activités.

I.2. CALCUL DE LA MASSE MOLAIRES MOYENNE DE L'EHO ASSOCIEE

Afin de déterminer l'osmolalité totale des solutions organiques de masse moléculaire n'excédant pas 500 g.mol⁻¹, il est nécessaire d'étalonner l'osmomètre. Cet étalonnage est réalisé grâce à la mesure de différentes concentrations d'une même substance de masse moléculaire connue.

Toutes les mesures sont effectuées à 25°C.

La substance étalon est la trioctylamine (TOA). La figure III-1 ($\Delta R = f(C_{\text{mol.kg-1}})$) permet de relier la concentration en molalité aux valeurs de ΔR .

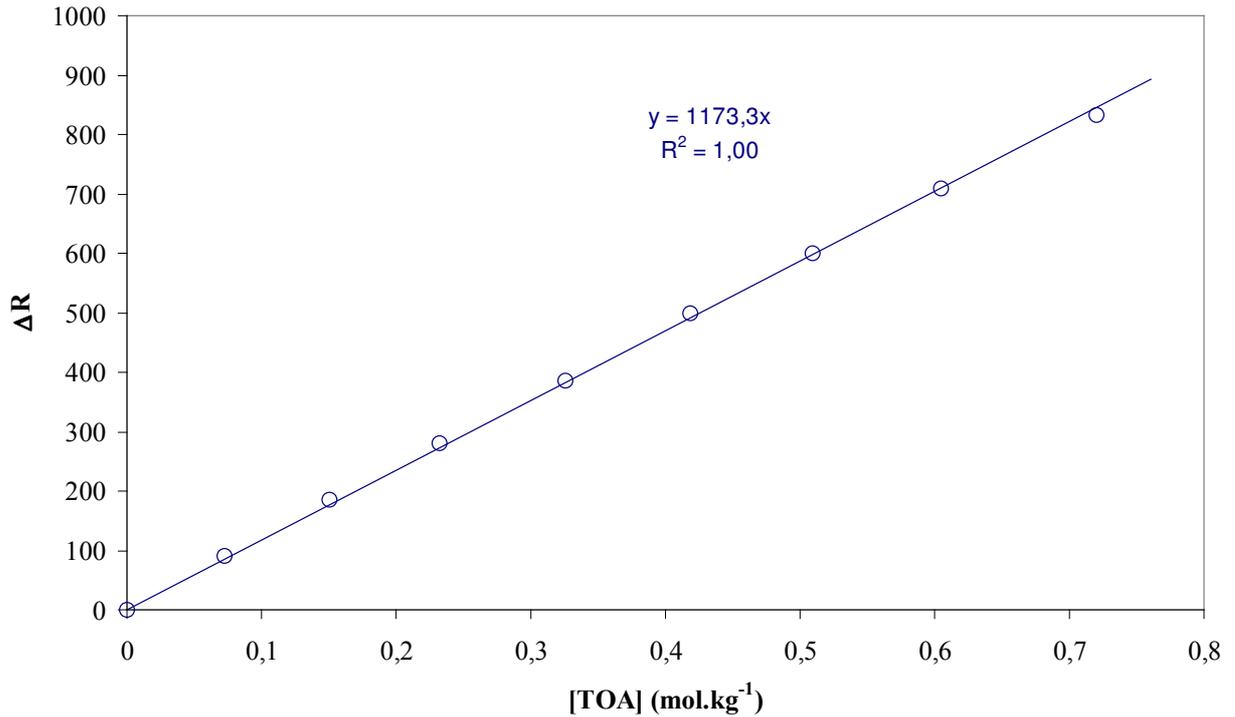


Figure III-1 : ΔR mesuré, en fonction de la molalité de la trioctylamine (TOA) à 24°C dans le pentane.

La pente de la droite est en première approximation, la constante d'étalonnage $K_{\text{étalonnage}}$. On obtient ainsi l'équation :

$$\Delta R = K_{\text{étalonnage}} \cdot C_{\text{TOA}}^{(\text{Mol.kg}^{-1})}$$

avec $K_{\text{étalonnage}} = 1173,3$

Sur la figure III-2, nous avons représenté ΔR en fonction de la concentration en g.kg⁻¹ de l'oxime EHO. La courbe obtenue dévie légèrement de la linéarité. Cette déviation est caractéristique d'un écart à l'idéalité du système, dû à l'augmentation de la concentration.

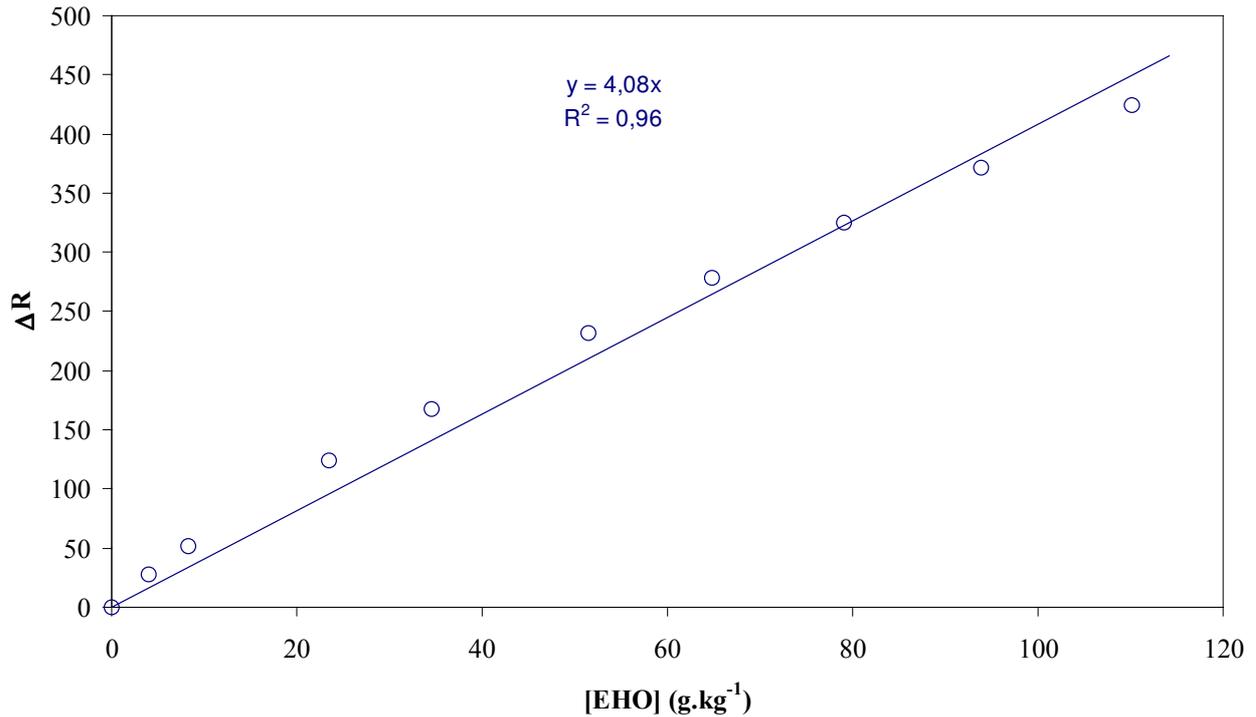


Figure III-2 : ΔR mesuré, en fonction de la concentration (en g.kg^{-1} de solvant) de l'oxime 2-éthylhexanal (EHO) à 24°C .

Cette déviation est due aux processus d'association de la substance (EHO) dissoute. On peut linéariser les points de la figure III-2 par une fonction de type : $\Delta R = K_{\text{EHO}} [\text{EHO}]$. Avec $K_{\text{EHO}} = 4,1$

La masse moléculaire moyenne est alors obtenue selon l'équation ci-dessous :

$$\bar{M} (\text{g.mol}^{-1}) = \frac{K_{\text{Etalonnage}}}{K_{\text{EHO}}}$$

La masse moléculaire moyenne a donc pour valeur : $M = \frac{1173,3}{4,1} = 303 \text{ g.mol}^{-1}$. La masse moléculaire de la 2-éthylhexanal oxime étant égale à 143 g.mol^{-1} , on peut déduire (équation III-1) le nombre moyen d'agrégations pour l'échelle de concentration étudiée :

$$\bar{n} = \frac{\bar{M}_{\text{Agrégation}}}{M_{\text{Monomère}}} \quad (\text{III- 1})$$

donc :

$$\bar{n} = 2,01$$

Nous pouvons alors, en première approximation, considérer que la 2-éthylhexanal oxime forme des dimères dans le pentane.

Cependant, ce résultat est à nuancer. En effet, il provient d'une hypothèse qui a consisté à considérer comme linéaire la fonction $\Delta R = K_{\text{EHO}} [\text{EHO}]$. Or, cela n'est pas tout à fait exact : Cette fonction illustrée sur la figure III-2 présente un écart à la linéarité. Le résultat n'est donc qu'une valeur moyenne qui ne reflète aucunement la composition exacte des agrégats en solution. Afin de remédier à ce défaut à l'aide d'un modèle mathématique plus élaboré, nous avons tenté de déterminer les constantes de formation des différents agrégats de EHO pouvant se former dans le pentane.

I.3. CALCUL DES CONSTANTES DE FORMATION DES DIFFERENTES AGREGATS DE LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME

Déterminer les constantes de formation des multimères de la 2-éthylhexanal oxime permet de s'approcher au plus près des concentrations exactes des monomères, dimères, trimères etc., et ceci pour n'importe quelle concentration de la gamme considérée.

On peut représenter le processus de formation des agrégats de l'oxime par l'équation suivante :



où B_1 est le soluté sous forme monomère.

On appelle ψ_n la constante de formation de cet agrégat, on peut alors écrire :

$$\psi_n = \frac{[B_n]}{[B_1]^n}$$

En posant $[B_1] = b$, on obtient :

$$\psi_n = \frac{[B_n]}{b^n}$$

La concentration totale de la EHO considérée comme monomère, est appelée "concentration analytique", B , et s'exprime selon l'équation ci-dessous :

$$B = b + \sum_{n=2}^{n=n_{\text{max}}} n \psi_n b^n \quad (\text{III-2})$$

La concentration totale de la EHO considérée sous sa forme associée ou monomère est appelée concentration apparente S . Elle est déterminée expérimentalement et s'exprime comme suit :

$$S = b + \sum_{n=2}^{n=n_{\max}} \psi_n b^n \quad (\text{III-3})$$

A partir des équations (III-2) et (III-3), on peut exprimer le nombre moyen d'agrégation \bar{n} . En effet, le nombre moyen d'agrégation s'écrit comme suit :

$$\bar{n} = \frac{\sum n[(\text{EHO})_n]}{\sum [(\text{EHO})_n]} = \frac{B}{S} = \frac{d(\log S)}{d(\log b)} \quad (\text{III-4})$$

I.3.1. ETALONNAGE A DIFFERENTES TEMPERATURES

L'obtention expérimentale de S nécessite un étalonnage préalable de l'osmomètre à l'aide de la trioctylamine (TOA). Cette dernière ne formant pas d'agrégation, nous pouvons assimiler, dans ce cas, B à S (B = S).

Sur la figure III-3, on a présenté à la fois la droite d'étalonnage obtenu pour la TOA et les points expérimentaux de la fonction $\Delta R = f([\text{EHO}])$, pour différentes températures.

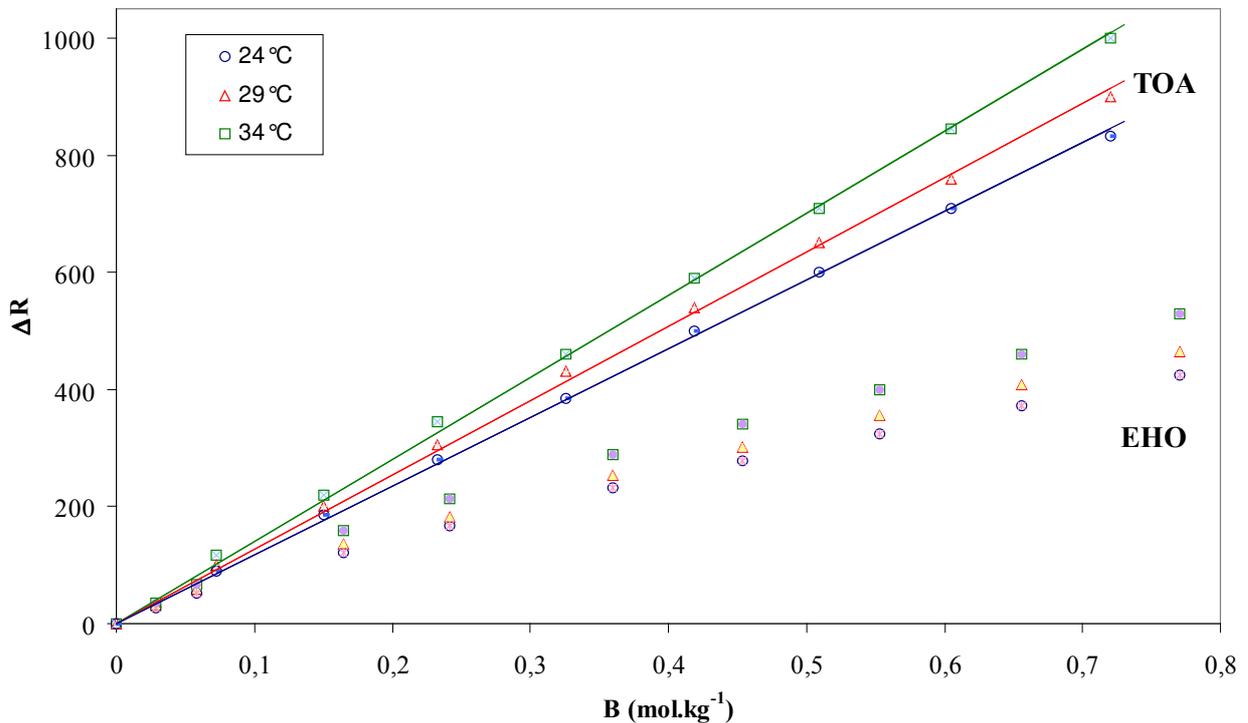


Figure III- 3 : ΔR en fonction de la molalité de EHO et de TOA dans le pentane à différentes températures (24, 29 et 34°C).

Pour une solution étalon de TOA considérée comme idéale, les valeurs de ΔR mesurées peuvent être reliées à la concentration (mol.kg^{-1}) de TOA grâce à une relation linéaire du type :

$$\Delta R = k_0 S \quad (\text{III- 5})$$

où k_0 est la constante d'étalonnage.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-1, ci-dessous.

Tableau III-1 : Constante k_0 d'étalonnage (TOA dans le pentane) pour les températures 24°C, 29°C et 33°C.

Température (°C)	k_0	R^2
24	$1173,3 \pm 1,1$	0,999
29	$1269,4 \pm 1,0$	0,999
34	$1401,0 \pm 0,8$	1,00

I.3.2. DETERMINATION DU NOMBRE MOYEN D'AGREGATIONS DE L'EHO

Le nombre moyen d'agrégations \bar{n} de la EHO, relatif à la concentration B, est obtenu en utilisant la relation (III-4). La droite d'étalonnage permet de calculer S à partir de ΔR .

$$\bar{n} = \frac{B}{S} = \frac{B}{k_0} \Delta R$$

Nous avons ensuite représenté sur la figure III-4, la variation du nombre moyen d'agrégations en fonction de la concentration en EHO à différentes températures : $\bar{n}=f(B)$.

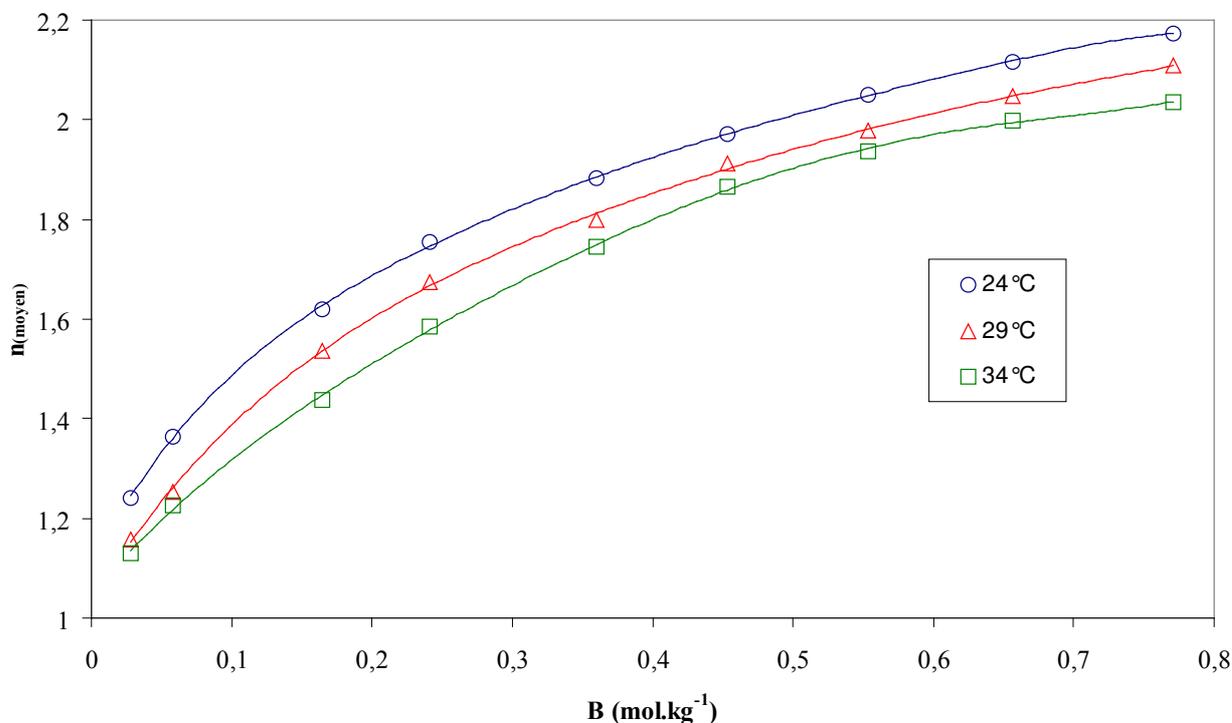


Figure III-4 : Nombre moyen (\bar{n}) d'agrégation en fonction de la concentration en EHO à différentes températures (24, 29 et 34°C).

Une élévation de la concentration B, entraîne une augmentation du nombre d'association soluté-soluté. Le réarrangement sous forme de multimère permet, lorsque la quantité d'EHO augmente, une minimisation de l'espace disponible, ainsi que des interactions électrostatiques. On voit d'après ce graphe que plusieurs espèces monomères et multimères doivent exister en phase organique.

I.3.3. DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORMATION DES MULTIMERES Ψ_n

I.3.3.1. CALCUL DE b, CONCENTRATION DU MONOMERE

Il faut pour tout essai, calculer b, la concentration du monomère. L'équation précédemment citée (III-4) est la suivante :

$$\bar{n} = \frac{d(\log S)}{d(\log b)}$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\log(b) - \log(b_0) = \int_{S=S_0}^S \frac{1}{\bar{n}} d(\log S)$$

où S_0 est une valeur de la concentration apparente tellement faible que les associations de type soluté-soluté sont négligeables, c'est-à-dire que l'on est uniquement en présence de monomère. Dans ce cas, on peut écrire $S_0 = B_0 = b_0$. La valeur de S_0 est déterminée par modélisation et extrapolation de la courbe $\bar{n} = f(S)$ à la valeur de $\bar{n} = 1$.

La valeur de b est ensuite déterminée par intégration graphique ou numérique de la fonction $\frac{1}{\bar{n}}$ en fonction de $\log(S)$.

On obtient les résultats portés sur la courbe présentée figure III-5.

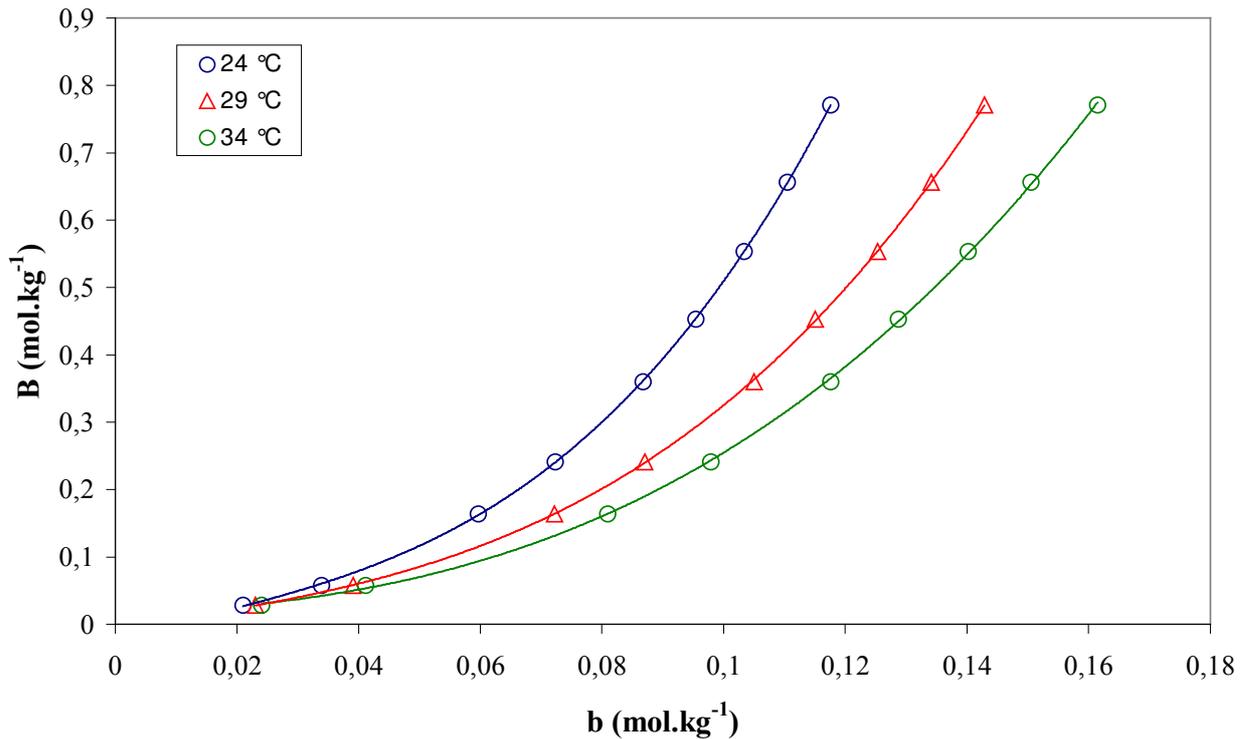
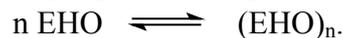


Figure III-5 : Concentration analytique de la 2-éthylhexanal oxime en fonction des concentrations en monomère, à différentes températures (24, 29 et 34°C).

I.3.3.2. IDENTIFICATION DES ESPECES MULTIMERES PRESENTES EN SOLUTION

On ne considère dans un premier temps qu'un seul équilibre monomère-multimère :



Où n , le nombre d'agrégation, est une constante caractéristique du multimère se formant. L'équation (III-2) écrite sous la forme logarithmique donne :

$$\log\left(\frac{B}{b} - 1\right) = \log(n\beta_n) + (n-1)\log(b) \quad (\text{III- 6})$$

Les pentes des droites obtenues en représentant $\log\left(\frac{B}{b} - 1\right)$ en fonction du $\log(b)$ (figure III-6) permettent d'identifier plusieurs domaines d'existences des multimères différents, cela pour différentes températures.

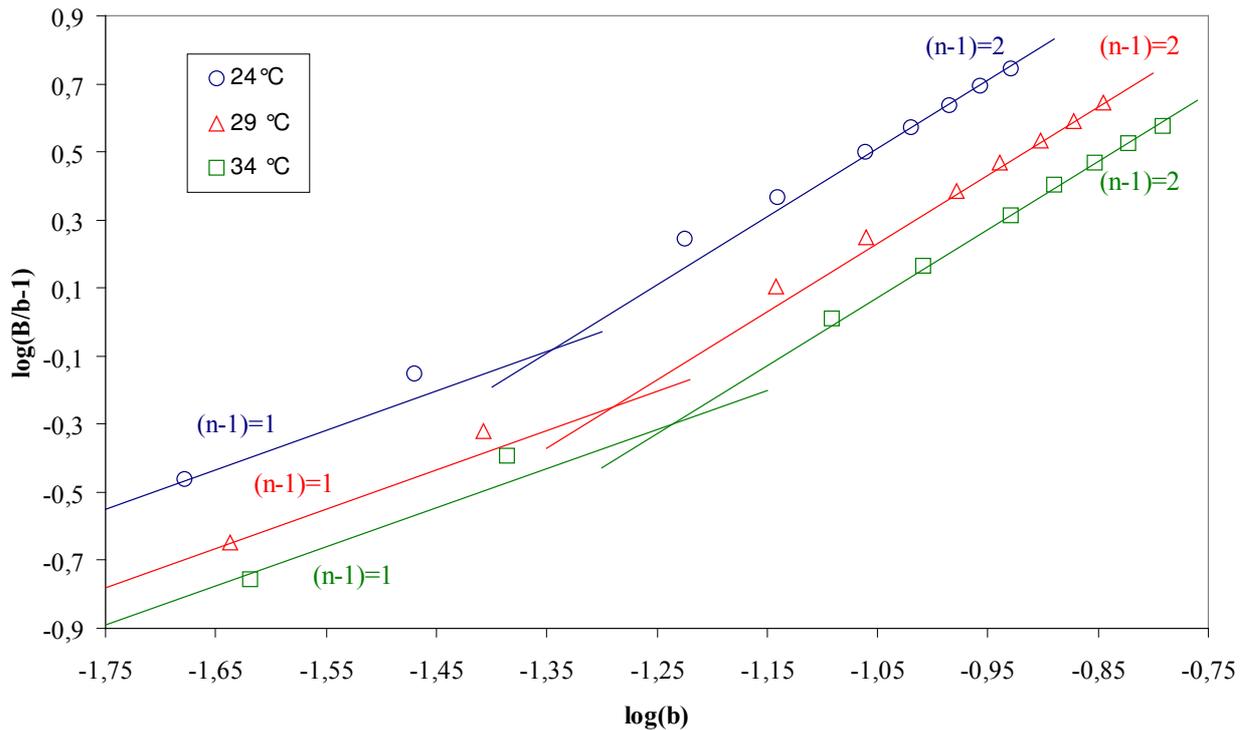


Figure III-6 : Identification des multimères présents en solution (24, 29 et 34°C).

Quelle que soit la température, les ruptures de pente mettent en évidence deux domaines d'agrégation différents. La valeur $(n-1)$ la plus faible de la pente permet de déterminer le nombre d'agrégation le plus faible. De même la valeur la plus forte donne le nombre d'agrégation maximal, pour le domaine de concentrations considéré.

Ainsi, il peut se former en solution des dimères ($n-1=1$ donc $n=2$) et des trimères ($n-1=2$ donc $n=3$).

I.3.3.3. ESTIMATION DES CONSTANTES DE FORMATION DES DIMERES ET TRIMERES

Nous avons vu précédemment que l'oxime forme aux concentrations étudiées, au maximum des trimères. L'équation (III-2) permet alors d'écrire :

$$B = b + 2\psi_2 b + 3\psi_3 b^2 \quad (\text{III-7})$$

On porte ensuite :

$\frac{1}{b} \left(\frac{B}{b} - 1 \right)$ en fonction de b ; on doit obtenir une droite de pente $3\psi_3$ et d'ordonnée à l'origine $2\psi_2$.

Les droites obtenues sont correctes (Figure III-7), ce qui confirme le modèle.

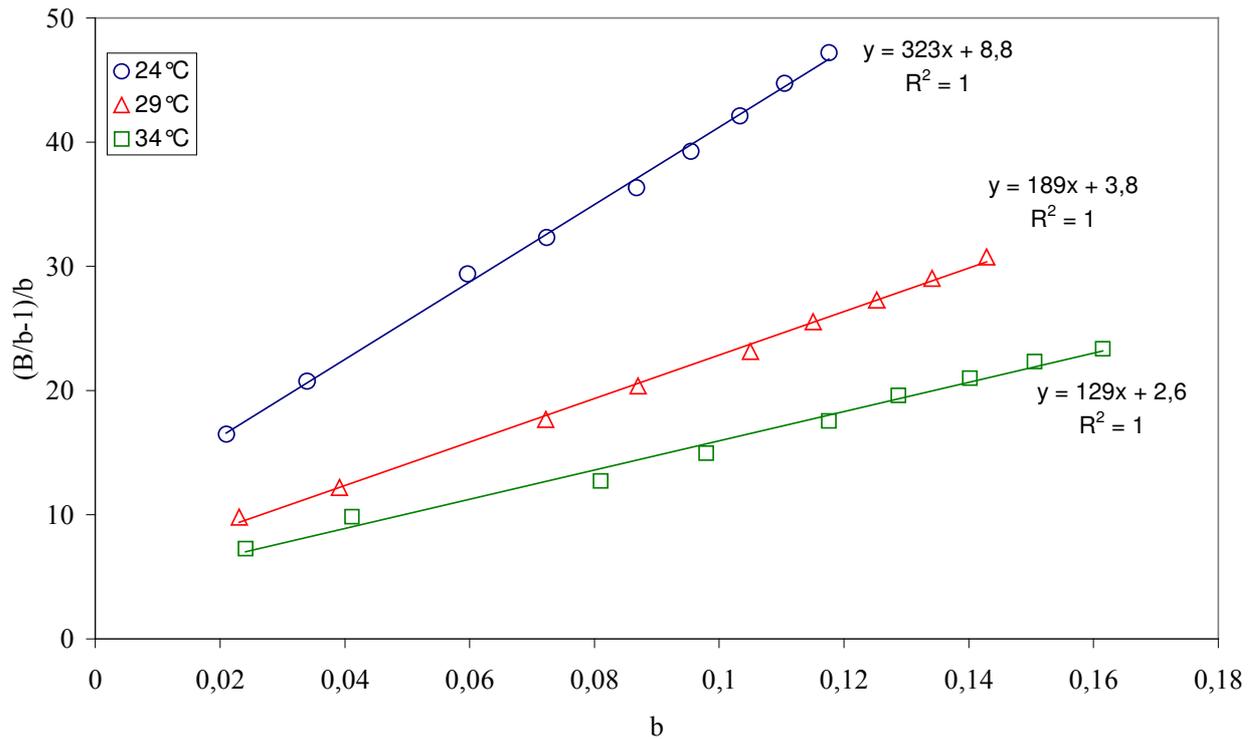


Figure III-7 : Détermination des constantes de formation des dimères et trimères.

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Valeurs des constantes de formation des dimères et trimères en ne considérant que l'équilibre monomère-multimère

Température	ψ_2	ψ_3
24°C	4,4	108
29°C	1,9	63
34°C	1,3	42

I.3.3.4. TRAITEMENT NUMERIQUE

Afin de confirmer l'existence de dimères et trimères uniquement, nous avons utilisé le logiciel MICROCAL ORIGINTM.

Les courbes représentant les données (B, b), sont traitées, à partir du modèle défini par l'équation III-2, par une analyse polynomiale des moindres carrés. Elles sont présentées figure III-5.

Le programme de calcul détermine les valeurs de ψ_n pour lesquelles la somme des carrés U est minimale, avec U défini ci-dessous :

$$U = \sum \frac{(f(b_i) - B_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (\text{III-8})$$

Avec b_i et B_i représentant les points expérimentaux.

Plusieurs modèles de multimères sont envisagés, et notés, par exemple, (1,2) pour le couple monomère-dimère ou (1,2,3) pour la triade monomère-dimère-trimère. Les résultats des différents calculs sont présentés dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Résultat du traitement numérique avec le programme Microcal Origin®.

	24°C	29°C	34°C
Model	U_{\min}	U_{\min}	U_{\min}
(1,2)	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$3.21 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$
(1,3)	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$3.30 \cdot 10^{-4}$	$4.90 \cdot 10^{-4}$
(1,4)	$2.32 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$1.93 \cdot 10^{-3}$
(1,2,3)	$3.52 \cdot 10^{-5}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$2.40 \cdot 10^{-4}$
(1,2,4)	$6.87 \cdot 10^{-5}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$	$3.20 \cdot 10^{-4}$
(1,2,5)	$9.74 \cdot 10^{-5}$	$2.40 \cdot 10^{-4}$	$4.10 \cdot 10^{-4}$
(1,2,6)	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$3.10 \cdot 10^{-4}$	$4.80 \cdot 10^{-4}$

La meilleure corrélation est donnée pour le modèle pour lequel U_{\min} est minimum. Il s'agit du modèle dans lequel interviennent des monomères, des dimères et des trimères. On peut donc écrire que le modèle mathématique reliant b à B le plus probable est représenté par l'équation (III-15) ci-dessous, ce qui confirme bien les résultats obtenus précédemment.

$$B = b + 2 \psi_2 b^2 + 3 \psi_3 b^3 \quad (\text{III-9})$$

où les constantes ψ_2 et ψ_3 on les valeurs suivantes (tableau III-4), à titre de comparaison les valeurs obtenues par la méthode graphique sont indiquées dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Valeurs des constantes de formation des dimères et trimères de l'2-éthylhexanal oxime dans le pentane pour trois températures : 24°C, 29°C et 34°C.

Température (°C)	Méthode de calcul	ψ_2	ψ_3
24	graphique	4,4	107,9
	numérique	$4,01 \pm 0,49$	$110,59 \pm 3,1$
29	graphique	1,87	63,3
	numérique	$1,84 \pm 0,23$	$63,02 \pm 1,21$
34	graphique	1,3	42,06
	numérique	$1,25 \pm 0,34$	$43,51 \pm 1,61$

Connaissant les valeurs des constantes de formation des dimères et trimères de l'oxime EHO dans le pentane, on peut déduire la concentration réelle du monomère b dans n'importe quelle solution dans le domaine de concentration considéré. Pour ce faire, il suffit de résoudre l'équation ci-dessous :

$$B = b + 8,02 b^2 + 331,77 b^3 \quad (\text{III- 10})$$

où B est connu, puisqu'il s'agit de la concentration dite "analytique", définie précédemment.

Les valeurs des constantes de formation des dimères et trimères en solution dans le pentane, permettent de tracer le diagramme de répartition des différentes espèces associées (Figure III-8). En effet, il suffit d'écrire que le pourcentage d'une espèce donnée en solution correspond au rapport des concentrations de l'espèce considérée sur la totalité des espèces en solution. Par conséquent on a :

$$\text{Monomère (\%)} = 100 \frac{b}{b + \psi_2 b^2 + \psi_3 b^3}$$

$$\text{Dimère (\%)} = 100 \frac{\psi_2 b^2}{b + \psi_2 b^2 + \psi_3 b^3}$$

$$\text{Trimère (\%)} = 100 \frac{\psi_3 b^3}{b + \psi_2 b^2 + \psi_3 b^3}$$

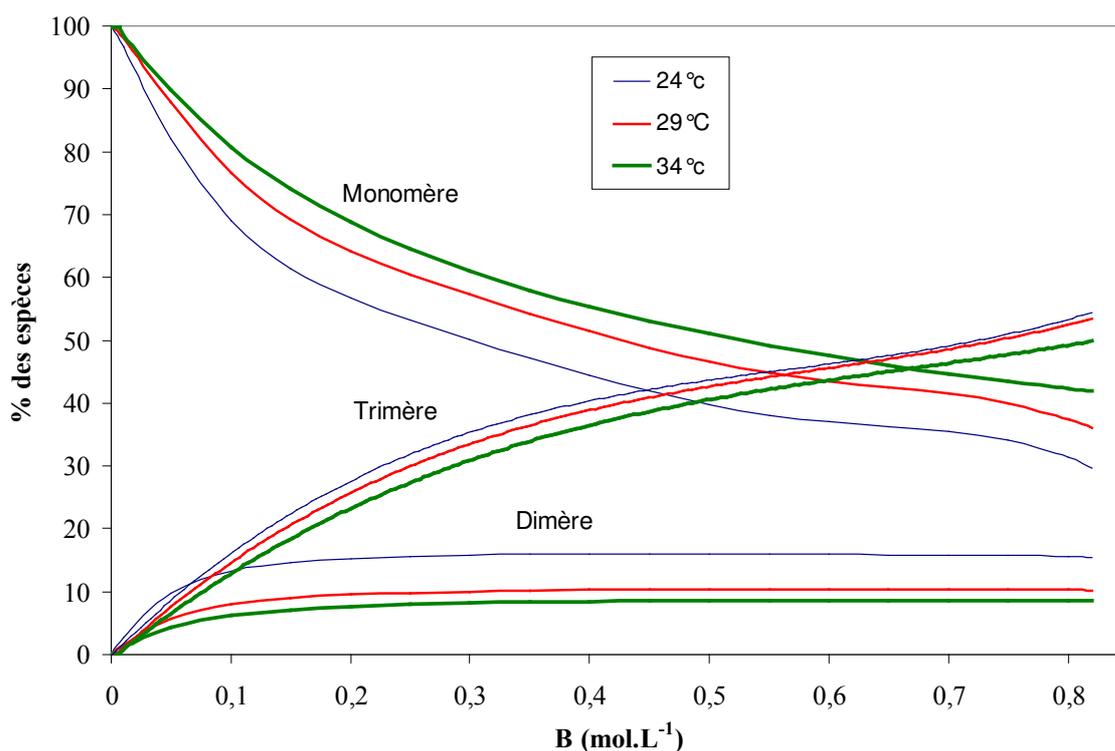


Figure III-8 : Diagramme de répartition des différentes associations de l'oxime EHO formées dans le pentane, à différentes températures (24,29,34°C).

I.4. CALCUL DES ENTHALPIES DE FORMATION DES MULTIMERES

L'enthalpie de formation d'agrégation ΔH_T° peut être calculée à partir des valeurs des constantes de dimérisation et de trimérisation déterminées par traitement numérique cela grâce à la relation de Van t'Hoff :

$$\frac{d}{dT}(\ln(\psi_n^T)) = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}$$

permet de déterminer ΔH_T° .

Après intégration et si l'on considère que ΔH_T° ne varie pas avec la température, la relation de Van' t Hoff devient :

$$\ln(\psi_n^T) = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + Ct \quad (\text{III- 11})$$

En représentant graphiquement $\ln(\psi_n^T)$ en fonction de $\frac{10^3}{T}$, nous devons obtenir une droite de

pente $\frac{\Delta H_T^\circ}{R}$ figure III-9.

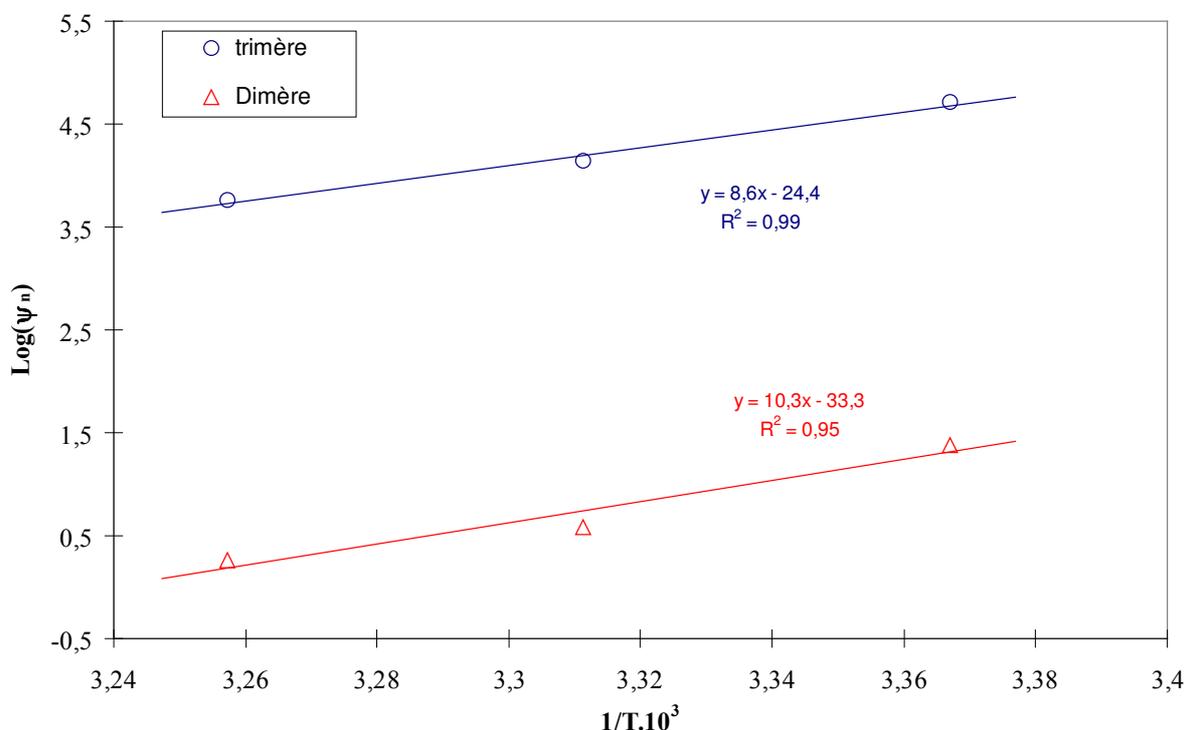


Figure III-9 : Expression de la loi de Van't Hoff intégrée par les réactions de dimérisation et trimérisation de l'EHO.

Les résultats sont donnés dans le tableau III-5 :

Tableau III-5 : Valeurs des enthalpies de dimérisation et de trimérisation.

Enthalpie de dimérisation	-38,4 kJ.mol ⁻¹
Enthalpie de trimérisation	-30,8 kJ.mol ⁻¹

Les enthalpies standard étant négatives, les réactions de dimérisation et de trimérisation sont exothermiques. Une augmentation de la température aura tendance à diminuer le pourcentage de multimère en solution. C'est en effet ce qui peut être observé sur la figure III-8.

I.5. COMPARAISON DU PENTANE ET DU DODÉCANE

Les valeurs des constantes de formation des dimères et des trimères, ψ_2 et ψ_3 , ont été déterminées dans le pentane. Afin de préciser si elles peuvent ou non être utilisées dans un autre diluant tel que le dodécane, nous avons comparé l'extraction du nickel(II) dans ces deux diluants, en faisant varier la concentration de l'extractant (EHO).

Le milieu aqueux choisi est un milieu acide (pH = 1) en présence d'une forte concentration de chlorure de sodium (1 mol.L⁻¹). Dans ces conditions, l'extractant (EHO) agit comme un extractant non chélatant. Le principal avantage de ce milieu est qu'il n'est pas nécessaire d'ajuster le pH. En effet, le pentane étant très volatil, il est indispensable de travailler en vase clos – milieu hermétique –. D'autres conditions telles que l'absence de tout sel de fond ou la présence de nitrate d'ammonium impliquent que le pH soit ajusté. Or cela n'est pas envisageable, compte tenu des propriétés physiques du pentane et de la durée relativement élevée de l'extraction.

Sur la figure III-10 on a présenté le résultat de ces deux extractions.

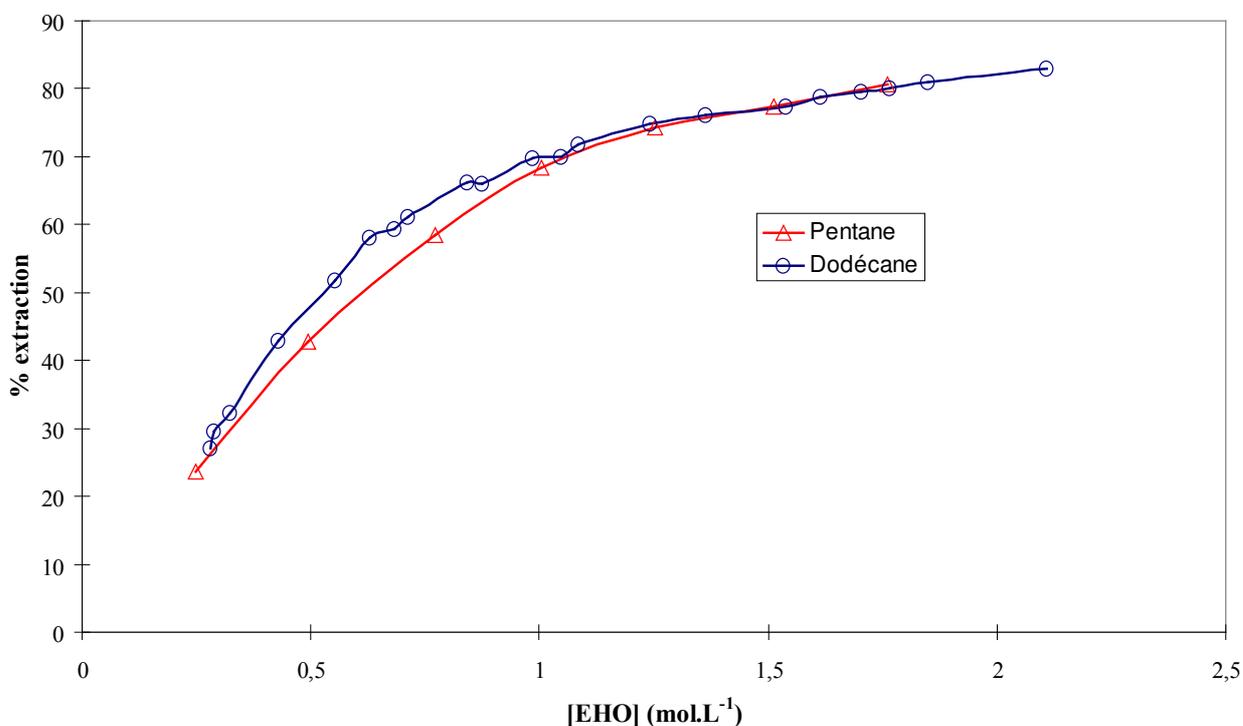


Figure III-10 : Comparaison de l'extraction du nickel(II) dans le pentane et le dodécane, pH=1, [NaCl]=1 mol.L⁻¹.

On constate qu'il n'y a quasiment aucune différence au niveau du pourcentage d'extraction, puisque les deux courbes d'extraction se chevauchent. On peut alors conclure que le pourcentage d'extraction est du même ordre de grandeur pour les diluants utilisés. L'oxime se comporte donc de manière identique dans le pentane et dans le dodécane. En conséquence, les valeurs des constantes de dimérisation et de trimérisation pourront être utilisées par la suite dans le dodécane.

II. MECANISME D'EXTRACTION DU NICKEL PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME (EHO) DANS LE DODECANE

La plupart du temps, l'extraction de complexes métalliques par des oximes, et notamment la 2-éthylhexanal oxime, sont effectuées en présence d'importantes quantités de sel de fond. En effet, généralement, l'ajout d'un sel de fond a pour but d'augmenter l'extraction d'un métal, grâce à l'implication de ce dernier dans la sphère de coordination du complexe extrait [26, 27] favorisant ainsi la solvataion de l'espèce à extraire ou par simple phénomène de saturation de la phase aqueuse. Le sel ajouté en phase aqueuse est donc susceptible d'intervenir dans le mécanisme d'extraction thermodynamique.

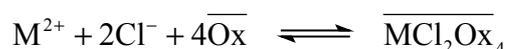
Nous avons dans un premier temps, étudié les sels de fond les plus couramment utilisés en extraction liquide-liquide. Puis, compte tenu des résultats obtenus, nous avons déterminé, pour chaque série de sel de fond, les coefficients stœchiométriques de la réaction globale d'extraction du nickel(II).

Cette étude a par ailleurs fait l'objet d'une publication [128].

II.1. INFLUENCE DU SEL DE FOND

II.1.1. BIBLIOGRAPHIE

Inoue et coll. [25] se sont intéressés à l'extraction du cuivre par de la 2-éthylhexanal oxime en milieu chlorhydrique. Ils ont mis en évidence le complexe extrait : $\text{CuCl}_2(\text{EHO})_2$. De même Redden et coll. extraient $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de nickel en présence de $3,94 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure [26] par le même extractant. Soldenhoff [156] s'est, quant à elle, placée en milieu chlorure de sodium pour extraire le cuivre(II), le nickel(II) et le cobalt(II) avec l'octanal oxime (OCOx). Elle a ainsi déterminé que ces métaux divalents étaient extraits sous forme de deux complexes : $\text{MCl}_2(\text{OCOx})_3$ et $\text{MCl}_2(\text{OCOx})_4$. Pour l'extraction des mêmes métaux, mais par l'heptanal oxime (HpOx), la nonal oxime (NOx) et la 2-méthyldécane oxime (2MDOx) dans le toluène, Pashkov et coll. [27] se sont placés en milieu chlorhydrique et ont mis en évidence un mécanisme d'extraction faisant intervenir deux ions chlorure :



Compte tenu de l'influence du sel de fond sur l'extraction des métaux de transition, il nous a donc semblé nécessaire d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'extraction du nickel. Le milieu chlorure, le milieu nitrate et l'absence de tout sel de fond sont les milieux que nous avons étudiés.

Sauf cas contraire, toutes les expériences ont été menées à une concentration constante de nickel égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. En milieu chlorure, on a utilisé $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($237,91 \text{ g.mol}^{-1}$) et en milieu nitrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($290,81 \text{ g.mol}^{-1}$). La concentration de l'extractant (oxime) est, sauf cas contraire, égale à $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.1.2. COMPARAISON DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS SELS DE FOND

Quatre milieux ont été étudiés : nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), nitrate de sodium (NaNO_3), chlorure de sodium (NaCl) et sans aucun sel.

Lorsque l'on étudie, pour un pH donné, l'influence des sels de nitrate (figure III-11), on s'aperçoit que ces derniers impliquent une diminution de l'extraction. Ceci est une preuve que le mécanisme d'extraction du nickel(II) ne fait pas intervenir les ions nitrate. En effet, dans le cas contraire, la loi de Le Chatelier régissant les équilibres thermodynamiques impliquerait une augmentation de l'extraction lorsque la concentration du sel augmente.

Une augmentation de la concentration de nitrate de sodium ou de nitrate d'ammonium engendre une diminution du pourcentage d'extraction. Cela prouve que les ions NO_3^- agissent comme des "inhibiteurs" de l'extraction. En effet, lorsqu'ils sont présents dans la sphère de coordination, ils semblent former des complexes non extractibles par la EHO.

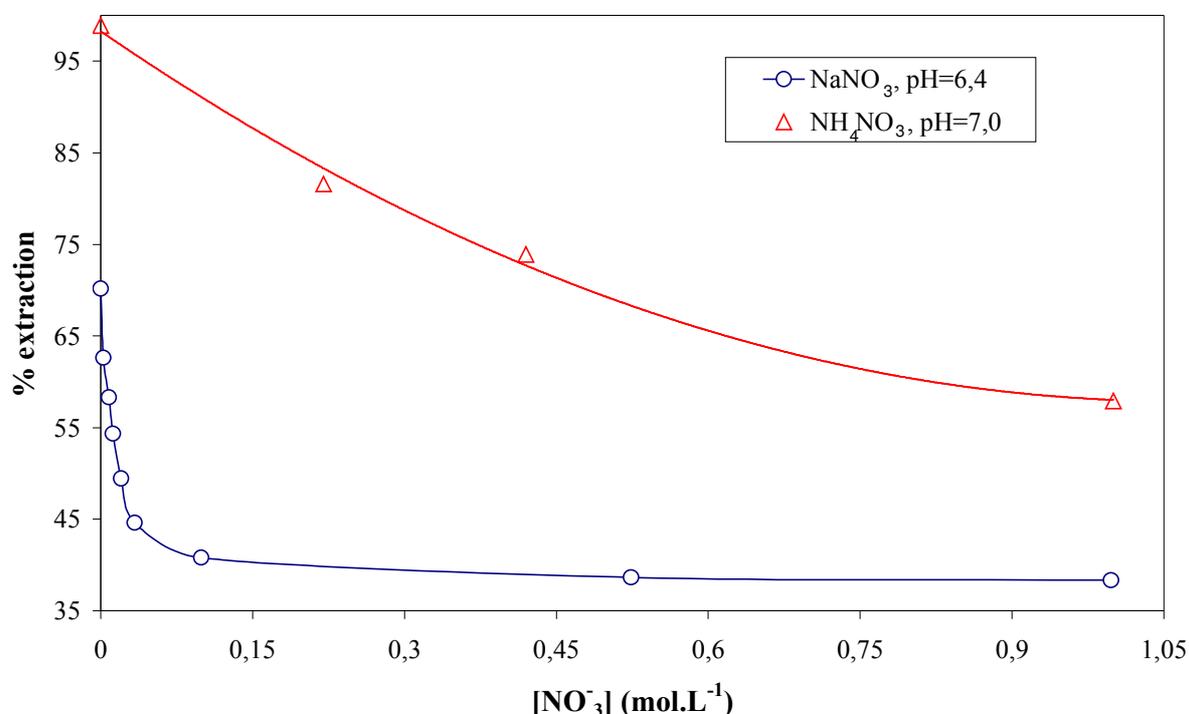


Figure III-11 : Influence de la concentration des sels de nitrate. $[\text{EHO}] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

En milieu chlorure de sodium, l'augmentation de la concentration des ions chlorure présente l'effet inverse. En effet, une augmentation de la concentration de ce sel (NaCl) engendre une augmentation de l'extraction (figure III-12).

Il est alors indéniable que les ions chlorure sont impliqués dans le mécanisme thermodynamique.

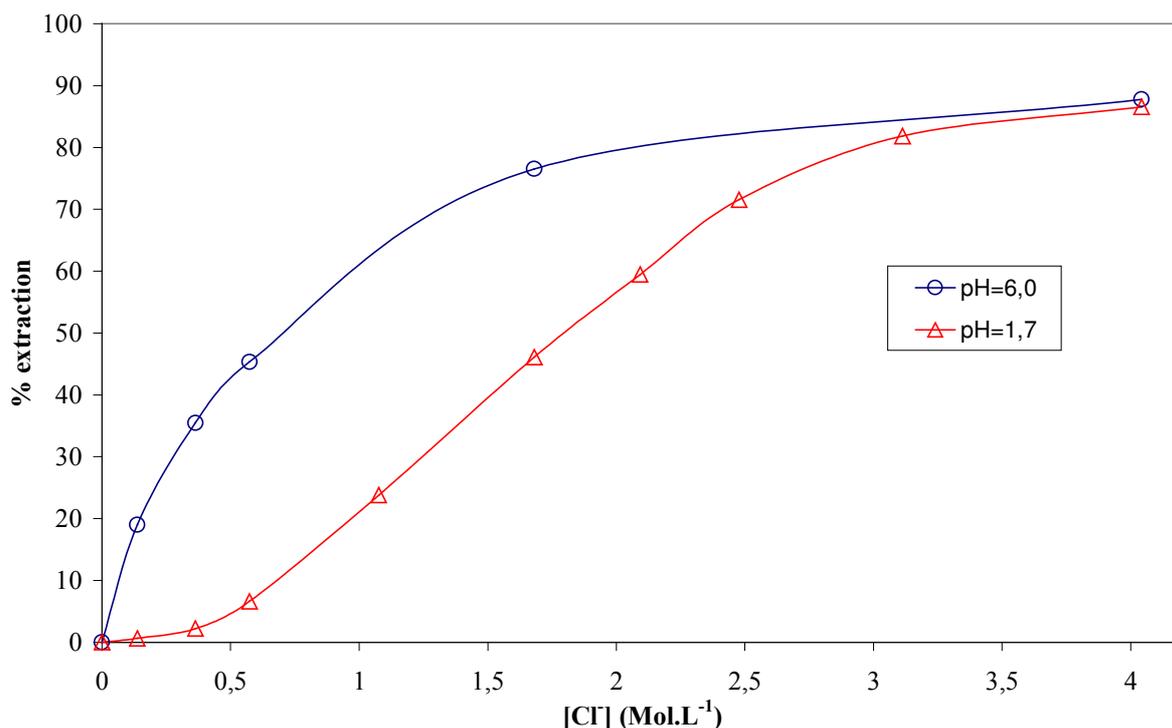


Figure III-12 : Extraction du nickel(II) par la EHO en milieu chlorure de sodium: influence de la concentration des ions chlorure pour des valeurs de pH différentes. $[EHO] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Ni(Cl)_2 \cdot 6H_2O] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Afin de pouvoir comparer les quatre milieux cités plus haut, nous avons réalisé une étude dans laquelle nous avons fait varier le pH d'extraction et mesuré le pourcentage d'extraction (figure III-13).

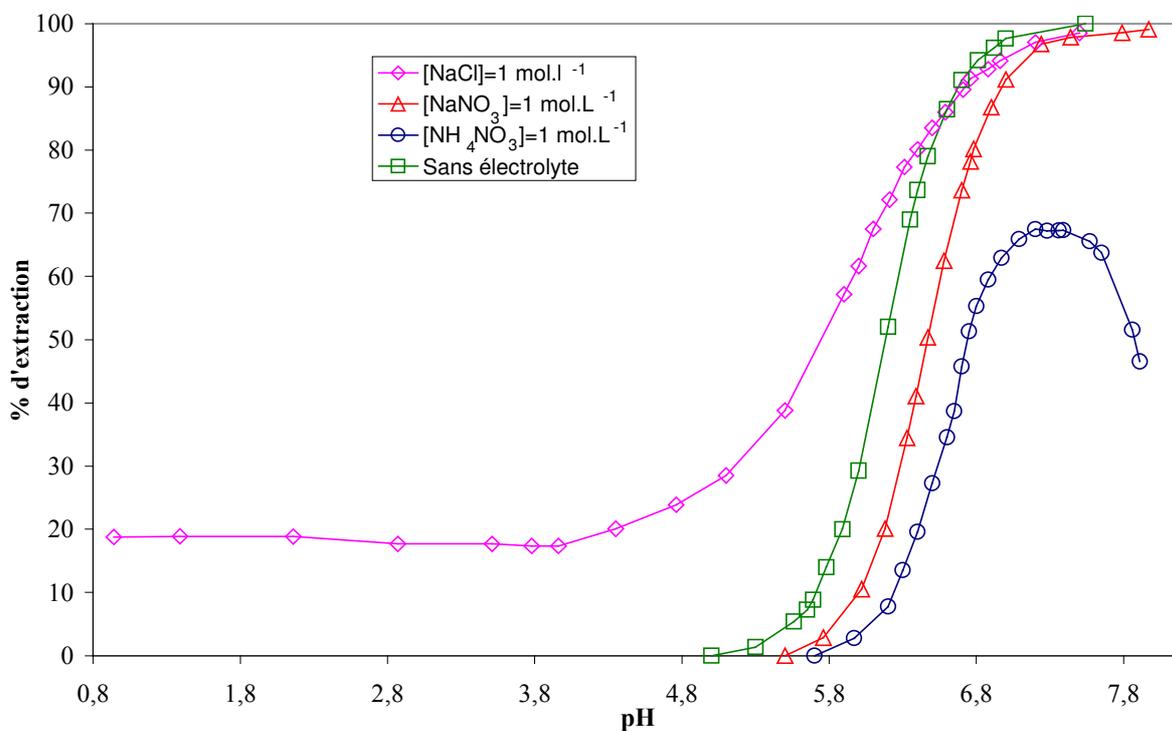
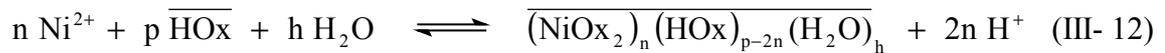


Figure III-13 : Influence du pH sur l'extraction du nickel(II) par la EHO en présence de différents sels de fond. $[EHO] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Ni(Cl)_2 \cdot 6H_2O] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

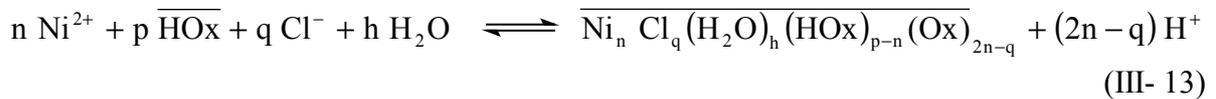
On observe alors que, contrairement au milieu nitrate et sans sel de fond, l'extraction en milieu chlorure est efficace dès les milieux acides. De plus en présence d'ions chlorure, deux mécanismes thermodynamiques peuvent être distingués : un premier en milieu acide et un second en milieu moins acide ($\text{pH} > 5$).

II.1.3. CONCLUSION

En conclusion de cette étude des différents sels de fond, on peut déduire qu'il est nécessaire de distinguer deux grandes classes de mécanismes d'extraction du nickel(II). Un premier type de mécanisme correspond au milieu nitrate et sans sel; sans intervention de l'anion :



et un second relatif au milieu chlorure :



HOx représente la EHO sous forme monomère.

Une étude systématique doit alors être menée en fonction de la classification qui vient d'être établie afin de déterminer tous les paramètres thermodynamiques de l'extraction du nickel.

II.2. ETUDES DU MILIEU NITRATE ET DU MILIEU EXEMPT DE SEL DE FOND

II.2.1. INTRODUCTION

Dans cette partie, nous allons étudier l'extraction du nickel d'un milieu nitrate mais aussi en absence de sel de fond. Pour chacun des trois milieux (NH_4NO_3 , NaNO_3 , sans sel), on montrera que le mécanisme est identique. La connaissance complète du mécanisme thermodynamique d'extraction nécessite que les valeurs de n , p et h de l'équation (III-18) soient déterminées. Dans ce dessein, il convient d'étudier respectivement l'influence sur l'extraction des différents paramètres chimiques que sont la concentration du nickel(II), du pH et la concentration de l'extractant.

L'extraction du nickel est réalisée par mélange d'une phase aqueuse (avec NH_4NO_3 , NaNO_3 ou sans sel) contenant le métal ($[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol.L}^{-1}$) et d'une phase organique contenant l'extractant ($[\text{EHO}] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le dodécane.

La constante d'extraction K_o , correspondant à l'équation (III-12) décrite dans le paragraphe précédent, est donnée par la formule :

$$K_o = \frac{a_{\overline{\text{Ni}}} a_{\text{H}^+}^{2n}}{a_{\text{Ni}^{2+}}^n a_{\text{HOx}}^p a_{\text{H}_2\text{O}}^h}$$

Le complexe métallique extrait est noté $\overline{\text{Ni}}$ pour plus de simplicité et $\overline{\text{HOx}}$ représente l'oxime monomère en phase organique.

Pour exprimer les activités, on choisit l'échelle des molarités définie par rapport à la concentration $C_o = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; l'expression de K_o devient donc:

$$K'_o = \frac{[\overline{\text{Ni}}] \cdot [\text{H}^+]^{2n}}{[\text{Ni}^{2+}]^n \cdot [\overline{\text{HOx}}]^p \cdot [\text{H}_2\text{O}]^h} \cdot \frac{\gamma_{\overline{\text{Ni}}} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^{2n}}{\gamma_{\text{Ni}^{2+}}^n \cdot \gamma_{\text{HOx}}^p \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^h}$$

L'activité de l'eau sera toujours constante au cours des essais où la force ionique varie peu ou est faible.

Comme la force ionique varie peu ou est très faible au cours de l'étude, on peut assimiler les activités aux concentrations et ainsi définir la constante apparente K_1 suivante :

$$K_1 = \frac{[\overline{\text{Ni}}] \cdot [\text{H}^+]^{2n}}{[\text{Ni}^{2+}]^n \cdot [\overline{\text{HOx}}]^p} \quad (\text{III- 14})$$

La concentration de Ni^{2+} libre peut s'écrire en fonction de la concentration totale du nickel dans la phase aqueuse $[\text{Ni}]$:

$$[\text{Ni}] = \alpha_{\text{Ni}} [\text{Ni}^{2+}], \text{ où } \alpha_{\text{Ni}} \text{ est le coefficient de complexation du nickel(II) : } \alpha_{\text{Ni}} = 1 + \sum_{j=1}^m \beta_j [\text{L}]^j.$$

L représente les différents ligands susceptibles de complexer le nickel(II) et β les constantes de complexation correspondantes. Lorsque l'échelle de concentration du ligand considéré est

relativement faible, on pourra assimiler α_{Ni} à 1.

On exprime alors le coefficient de distribution D en fonction de K_1 :

$$D = \frac{[\overline{Ni}]}{[Ni]} = \frac{[\overline{Ni}]}{\alpha_{Ni} \cdot [Ni^{2+}]} = \frac{K_1 \cdot [Ni^{2+}]^{n-1} \cdot [\overline{HOx}]^p}{\alpha_{Ni} \cdot [H^+]^{2n}} = \frac{K_1 \cdot [Ni]^{n-1} \cdot [\overline{HOx}]^p}{(\alpha_{Ni})^n \cdot [H^+]^{2n}}$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution permet alors d'écrire :

$$\log(D) = (n-1)\log[Ni] + p \log[\overline{HOx}] + 2n \text{ pH} - n \log(\alpha_{Ni}) + \log K_1 \quad (\text{III- 15})$$

La méthode communément appelée "méthode des pentes" consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution de la réaction en fonction du logarithme de la concentration de l'espèce à étudier, les autres paramètres restant constant. De la pente de la droite obtenue, on peut alors déduire le coefficient stœchiométrique de l'espèce considérée. Pour cette étude, il convient de toujours se placer dans des domaines de concentration de nickel(II) et d'extractant pour lesquels ce dernier n'est pas saturé, c'est-à-dire se placer dans le domaine de linéarité de la courbe de partage. Dans le cas contraire, la concentration de [HOx] libre variera en même temps que le paramètre étudié, rendant plus difficile les interprétations.

II.2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE NICKEL(II)

En se plaçant dans le domaine de concentration pour lequel on ne sature pas l'extractant, on trace la courbe $\log D$ en fonction de $\log[Ni]$ (figure III-14).

Dans notre cas, nous avons essayé de travailler avec de faibles concentrations de nickel(II), ce qui implique aussi une très faible variation de la concentration de ce métal. Compte tenu des fortes concentrations en électrolyte, la force ionique en solution est quasiment constante.

L'étude de l'influence de la concentration du métal nécessite que tous les paramètres chimiques, hormis cette concentration, soient constants.

Lorsque aucun sel de fond n'est ajouté à la solution aqueuse, il est important que la variation de concentration du nickel(II) en phase aqueuse soit peu importante, de telle sorte que l'on puisse négliger les variations de force ionique. C'est en effet le cas puisque la plus forte concentration de métal ajoutée est inférieure à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans le cas des milieux nitrate, nous avons fixé la concentration de sel (NaNO_3 ou NH_4NO_3) à $4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et fait varier la concentration du nickel jusqu'à une concentration maximale de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour NaNO_3 et de 1 mol.L^{-1} pour NH_4NO_3 . Dans ces deux cas, on peut négliger les variations de force ionique et ainsi considérer que α_{Ni} est une constante.

Remarque

Lorsque la concentration du nickel(II) est trop importante ($[Ni^{2+}] > 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$), le pH de précipitation diminue et il devient impossible de réaliser des extractions en milieu neutre ou basique. On observe dans ce cas un précipité vert en phase aqueuse, ainsi que la formation d'une émulsion en phase organique.

Nous avons porté sur la figure III-14 les variations des $\log D$ en fonction de $\log[\text{Ni}]$.

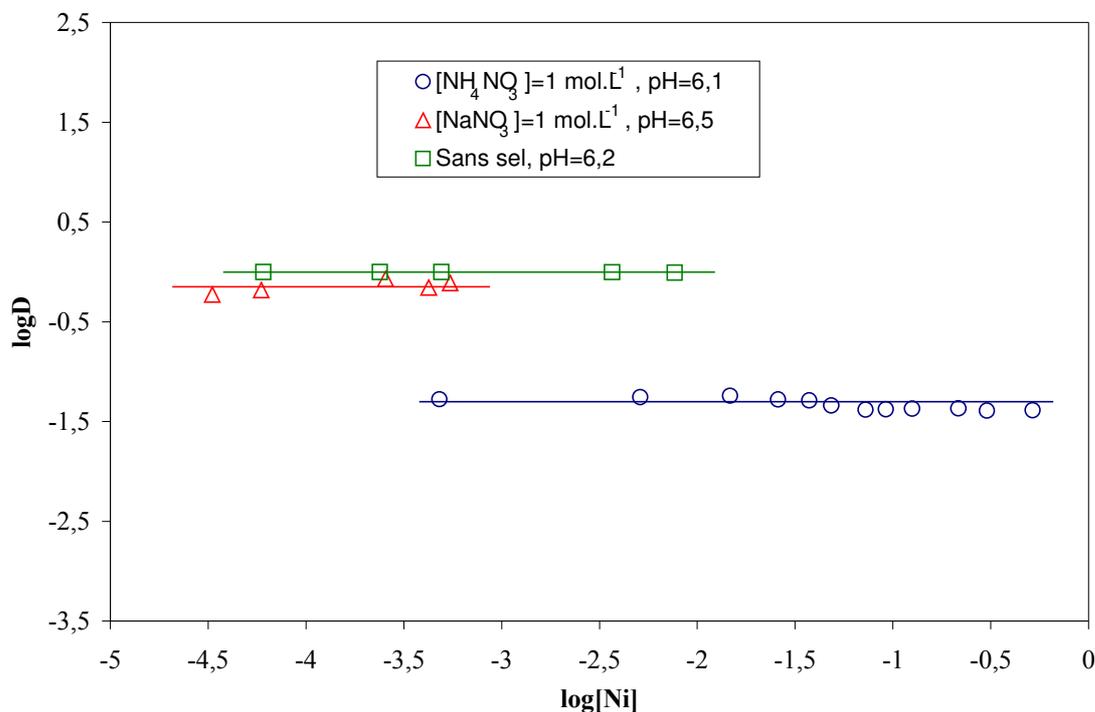


Figure III-14 : Influence de la concentration du métal sur le coefficient de distribution. $[\text{EHO}]=0,28 \text{ Mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,2$.

Quel que soit le milieu considéré, le coefficient de distribution D est indépendant de la concentration du métal.

Par conséquent

$$n=1$$

Un seul atome de nickel est ainsi impliqué dans le mécanisme thermodynamique de l'extraction de ce métal, dans l'échelle de concentration considérée.

II.2.3. INFLUENCE DU pH

L'évolution du pourcentage d'extraction du nickel(II) en fonction du pH imposé à l'équilibre est illustrée sur la figure III-15. Pour chaque point, le pH a été maintenu constant grâce à l'ajout de très faibles quantités de soude ou d'ammoniaque, n'impliquant aucune variation de volume des phases. Ces expériences ont été réalisées à concentrations constantes d'extractant et de nickel.

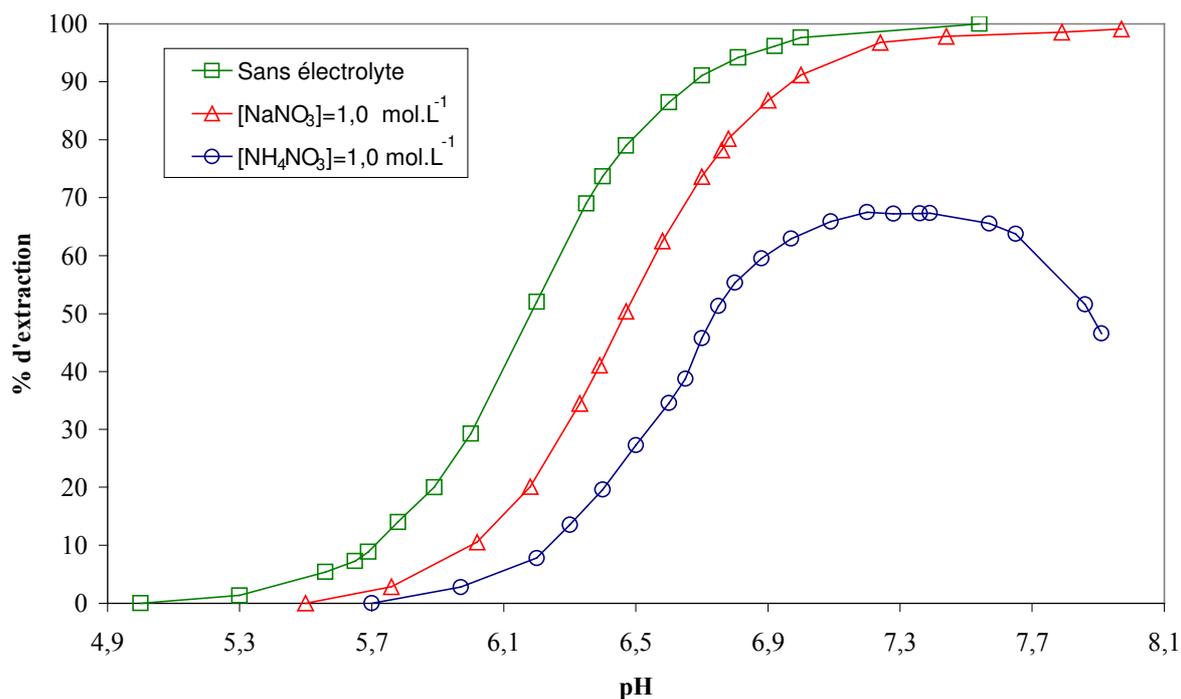


Figure III-15 : Influence du pH sur le pourcentage d'extraction du nickel(II) : $[EHO] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'augmentation du pourcentage d'extraction avec le pH montre clairement l'existence d'un échange cationique. En effet, si aucun proton n'était échangé lors de l'extraction du nickel, le pH ne devrait avoir aucune influence sur le pourcentage d'extraction.

De plus, on constate que la présence de nitrate d'ammonium diminue l'extraction, par rapport au milieu sans sel, mais aussi au milieu nitrate de sodium. La diminution du pouvoir extractant en milieu nitrate d'ammonium est donc due à l'ammoniaque (NH_3). En deçà de pH 5,7, le métal n'est pas extrait.

Enfin en présence de nitrate d'ammonium, pour un pH compris entre 5,8 et 7,6, le pourcentage d'extraction augmente avec le pH pour ensuite diminuer au-delà de 7,6. Cette diminution est due à la formation majoritaire en phase aqueuse de complexes de type $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ non extractibles par la EHO.

Afin de déterminer le nombre de protons échangés, nous avons tracé les variations du logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH (équation III-15).

Les complexes hydroxydes du nickel peuvent être négligés jusqu'à une valeur de pH supérieure à 9 [3]. La valeur de α_{Ni} est donc peut être considérée comme constante dans le domaine de pH de notre étude.

Les valeurs de $[\text{HOx}]$ et de $[\text{Ni}]$ étant gardées constantes, on peut alors écrire :

$$\log(D) = 2npH + \text{Cte}$$

Cette fonction est étudiée sur la figure III-16.

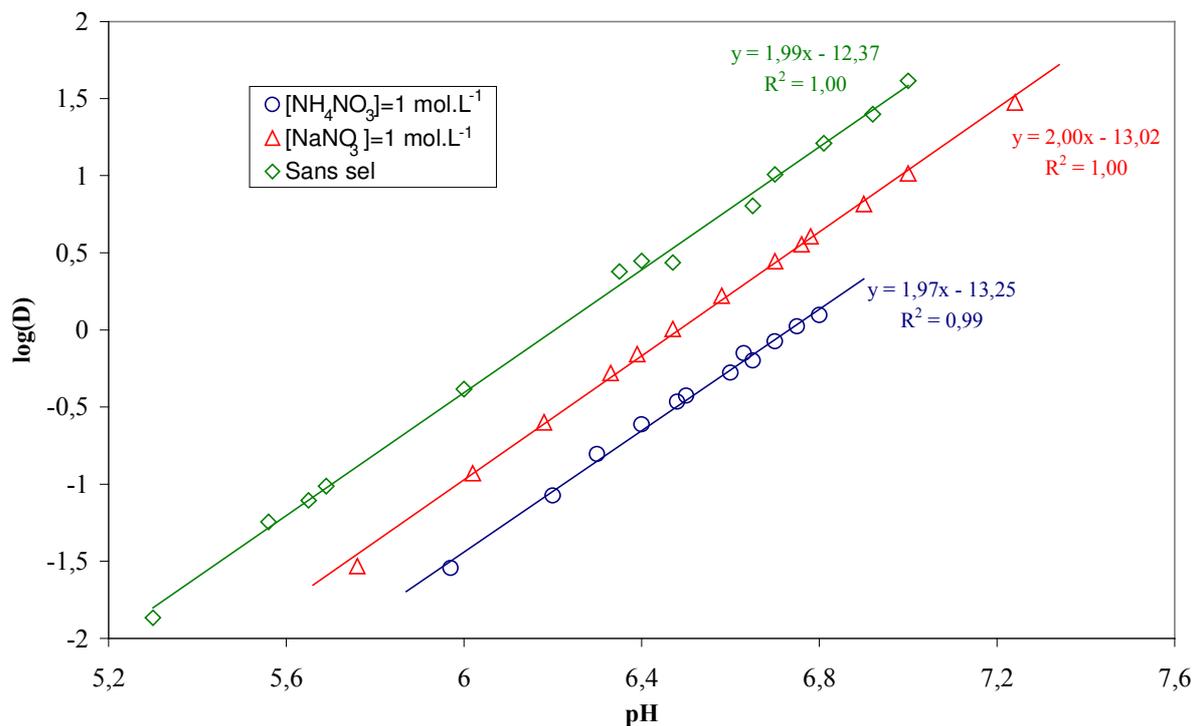


Figure III-16 : Détermination de la stoechiométrie du complexe extrait dans un milieu nitrate ou sans sel : Influence du pH sur le coefficient de distribution D. $[EHO] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quel que soit le milieu, on obtient une droite de pente proche de 2. Le test de Student nous permet d'assimiler $2n$ à 2 si on adopte un risque de première espèce $\alpha=0,05$.

On confirme donc que :

$$n=1$$

L'extraction du nickel(II) en milieu nitrate ou exempt de sel de fond, par l'oxime EHO, s'effectue donc par échange cationique de 2 protons.

II.2.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE EHO

Afin de déterminer le nombre de molécules d'oxime participant à l'extraction du nickel dans le dodécane, nous avons fixé les valeurs du pH, de la concentration du nickel et du sel de fond quand il est présent, et fait varier la concentration de l'extractant.

On peut écrire à partir de l'équation (III-15) :

$$\log(D) = p \log [\overline{\text{HOx}}] + \text{Cte}$$

avec $[\overline{\text{HOx}}]$, concentration de la EHO monomère.

La force ionique en phase aqueuse est constante quelle que soit la concentration de l'extractant ; de plus, le pH étant très inférieur à 9, on peut considérer α_{Ni} constant.

Pour cette étude, deux échelles de concentration d'extractant ont été considérées. En effet, nous avons pu observer qu'au-delà d'une certaine concentration de EHO totale, approximativement égale à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, une molécule de EHO supplémentaire était incorporée dans la sphère de coordination du nickel(II).

Les figures III-17 et III-18 permettent de mettre en évidence deux domaines d'influence, selon la concentration de l'extractant. En effet suivant le domaine de concentrations, la pente de la fonction $\log(D) = f(\log[HOx])$ varie.

Pour $[EHO] \ll 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

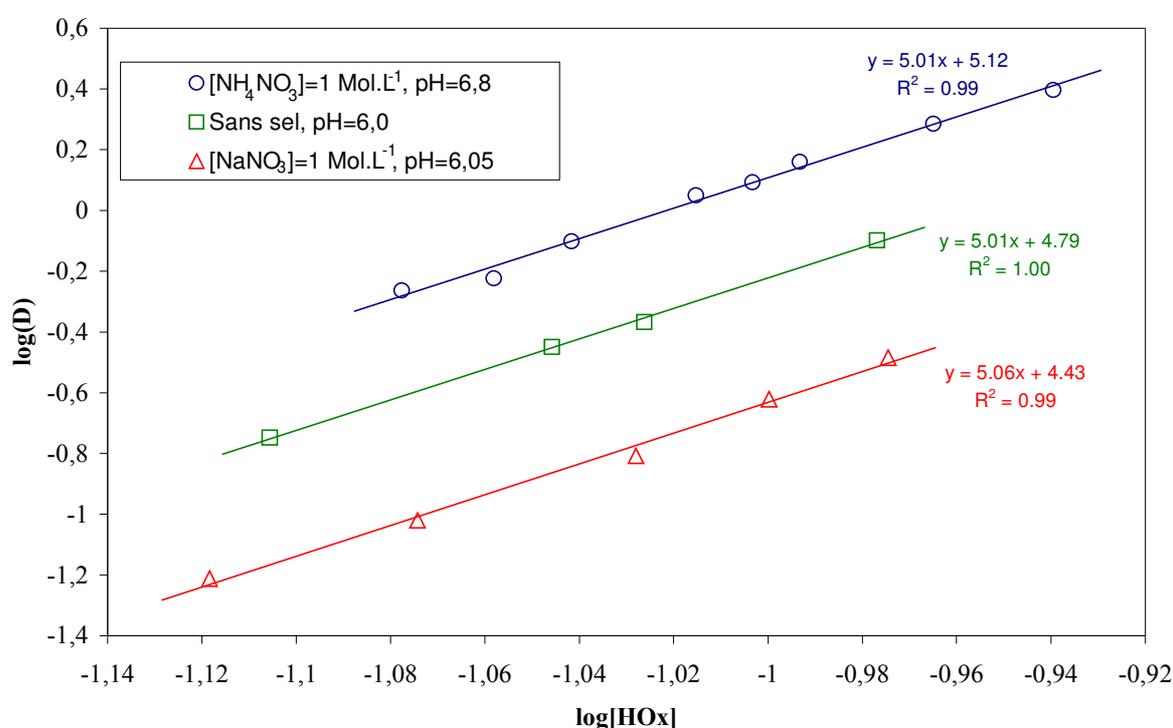


Figure III-17 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait : Influence de la concentration de HOx sur le coefficient de distribution D. pH=6,0, $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les valeurs des pentes présentées sur la figure III-17 permettent d'obtenir la valeur de p. Les valeurs des pentes de la droite $\log(D) = f(\log[HOx])$ sont :

$5,01 \pm 0,34$ si il n'y a aucun sel de fond, $5,06 \pm 4,43$ en présence de $NaNO_3$ et $5,01 \pm 0,24$ en présence de NH_4NO_3

Si on adopte un risque de première espèce $\alpha=0,05$, le test de Student permet d'assimiler p à 5, quel que soit le milieu aqueux considéré.

Pour $[EHO] \gg 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

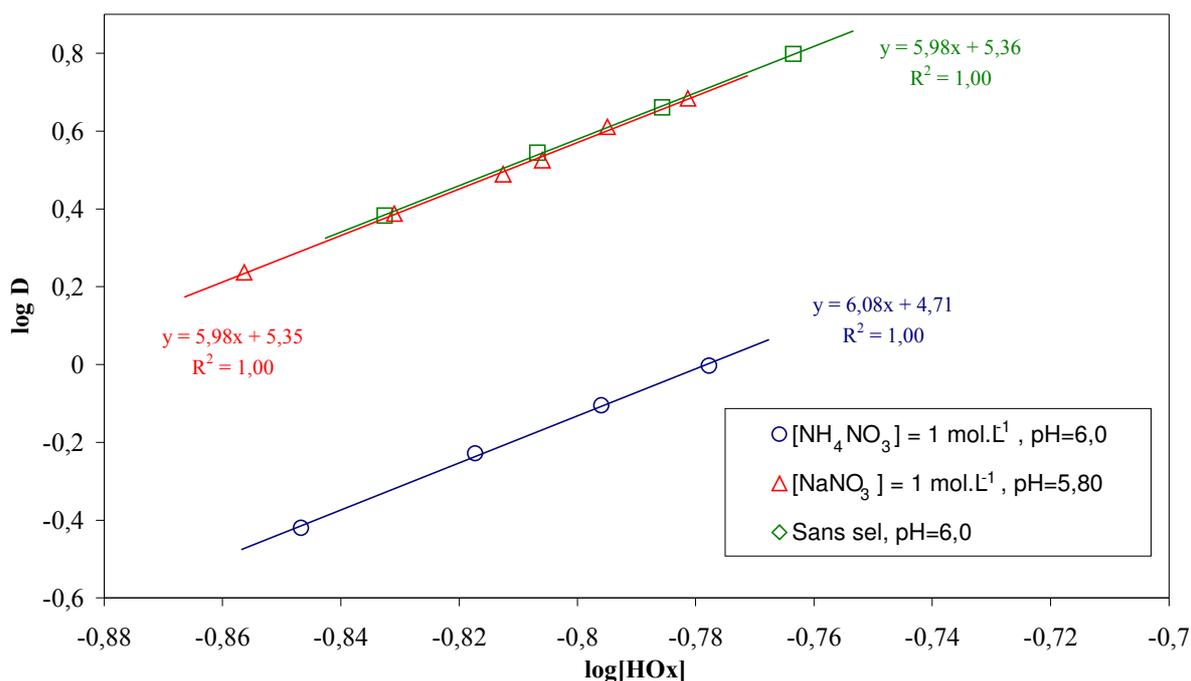


Figure III-18 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait : Influence des fortes concentrations de HOx sur le coefficient de distribution D. $pH=6,0$, $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour les concentrations de EHO supérieures à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (figure III-19), la fonction $\log D = f(Hox)$ est une droite de pente : $5,98 \pm 0,31$ s'il n'y a aucun sel de fond, $6,05 \pm 0,34$ en présence de $NaNO_3$ et $6,05 \pm 0,34$ en présence de NH_4NO_3 .

Si on adopte un risque de première espèce $\alpha=0,05$, le test de Student permet d'assimiler p à 6.

Le mécanisme de l'extraction d'un atome de nickel en milieu dodécane fait donc intervenir :

- 5 molécules de monomère de l'oxime (EHO) lorsque la concentration de l'extractant est inférieure à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ environ.
- 6 molécules de monomère de l'oxime (EHO) lorsque la concentration de l'extractant est supérieure à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ environ.

Ce phénomène, à travers lequel on a pu observer une augmentation du nombre de ligands présents dans la sphère de coordination du nickel(II) lorsque la concentration de ce même ligand augmentait, n'est pas un fait inconnu. Soldehoff [156] a pu, elle aussi, constater qu'en présence d'une forte concentration de l'octanal oxime, le complexe du nickel(II) extrait en milieu chlorure passait de 5 à 6 ligands.

De même et par analogie, lorsque le nickel (II) est en contact avec des concentrations

d'ammoniaque croissantes, il passe d'une géométrie plan carré dans laquelle le métal est entouré de 4 ligands, à une géométrie pentaédrique, dans laquelle 5 ligands entourent le nickel, pour aboutir à une géométrie octaédrique, comprenant 6 ligands ammoniacés [2].

II.2.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE EN MILIEU NITRATE D'AMMONIUM

L'étude de l'influence de la température sur la réaction et plus particulièrement sur la constante d'équilibre thermodynamique, permet d'atteindre la valeur de l'enthalpie de la réaction.

Van't Hoff a établi la relation suivante :

$$\frac{d \ln(K_{(T)})}{dT} = \frac{\Delta H_{(T)}^{\circ}}{R T^2}$$

Où $\Delta H_{(T)}^{\circ}$ est l'enthalpie standard de la réaction (III-12).

Ce qui donne l'expression générale, si ΔH° est constant dans l'intervalle de température considéré.

$$\ln(K_T) = - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \text{Cte}$$

Or, la relation III-14 permet d'avoir accès à la valeur de la constante apparente d'équilibre. On obtient alors l'expression suivante :

$$\ln \left(\frac{D [H^+]^n \alpha_{Ni}^n}{[HOx]^p} \right) = - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \text{Cte}$$

Hormis la température, tous les paramètres de l'extraction sont constants. L'expression ci-dessus peut alors se simplifier comme suit :

$$\ln (D) = - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \text{Cte}$$

La valeur de l'enthalpie de la réaction est alors la pente de la fonction : $\ln (D) = f \left(\frac{1}{RT} \right)$.

La figure III-19 permet d'illustrer cette fonction :

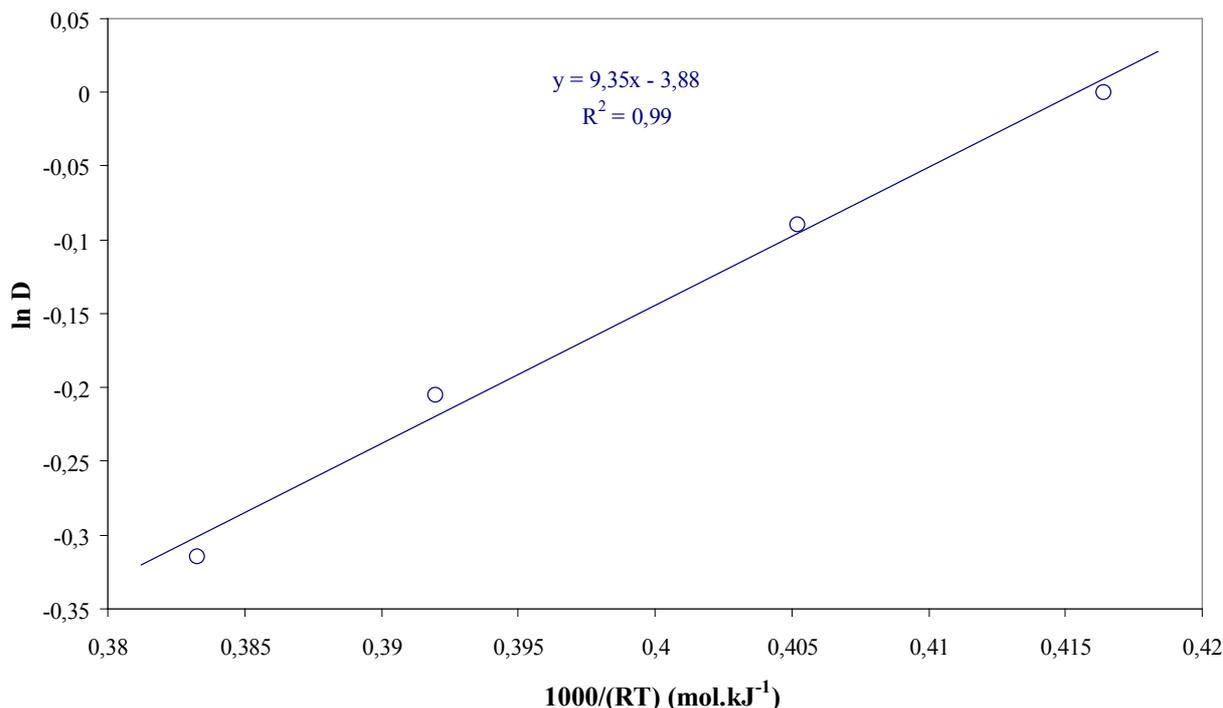


Figure III-19 : Détermination de l'enthalpie de réaction. Influence de la température. pH=6,8, $[\text{NH}_4\text{NO}_3]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{EHO}]=0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La fonction $\ln(D) = f\left(\frac{1}{RT}\right)$ permet d'accéder à la valeur de l'enthalpie de la réaction :

$$\Delta H^\circ = -9,35 \pm 0,15 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

La réaction est donc faiblement exothermique.

Nous venons de montrer que, quel que soit le milieu considéré (aucun électrolyte, NaNO_3 ou NH_4NO_3), le mécanisme d'extraction était identique. Par conséquent, la valeur de ΔH en absence de sel de fond et en milieu NaNO_3 peut être assimilée à la valeur déterminée en présence de nitrate d'ammonium.

II.2.6. DOSAGE DE L'EAU DANS LE COMPLEXE EXTRAIT PAR LA METHODE DE KARL FISHER

Nous avons précédemment déterminé le nombre de monomères d'oxime dans la sphère de coordination du nickel extrait. Il reste à déterminer si lors de l'extraction, de l'eau est extraite avec le nickel. Dans ce dessein, il est possible de doser l'eau contenue dans le complexe extrait, grâce au dosage de Karl Fisher (Annexe IV).

Le dosage de l'eau en phase organique s'effectue après extraction d'une solution aqueuse fortement concentrée en nickel(II) par $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$ d'extractant. Le fort excès de

nickel(II) et le choix d'un pH adéquat permettent de saturer l'extractant en métal. La phase organique est placée à l'air libre durant quelques mois afin d'obtenir des cristaux. Ces derniers sont ensuite placés dans un dessiccateur afin de les sécher complètement.

Différentes masses de cristaux ont alors été directement analysés par la méthode de Karl Fisher. On a porté sur la figure III-20, le nombre de d'atomes de nickel(II) en fonction du nombre de moles d'eau.

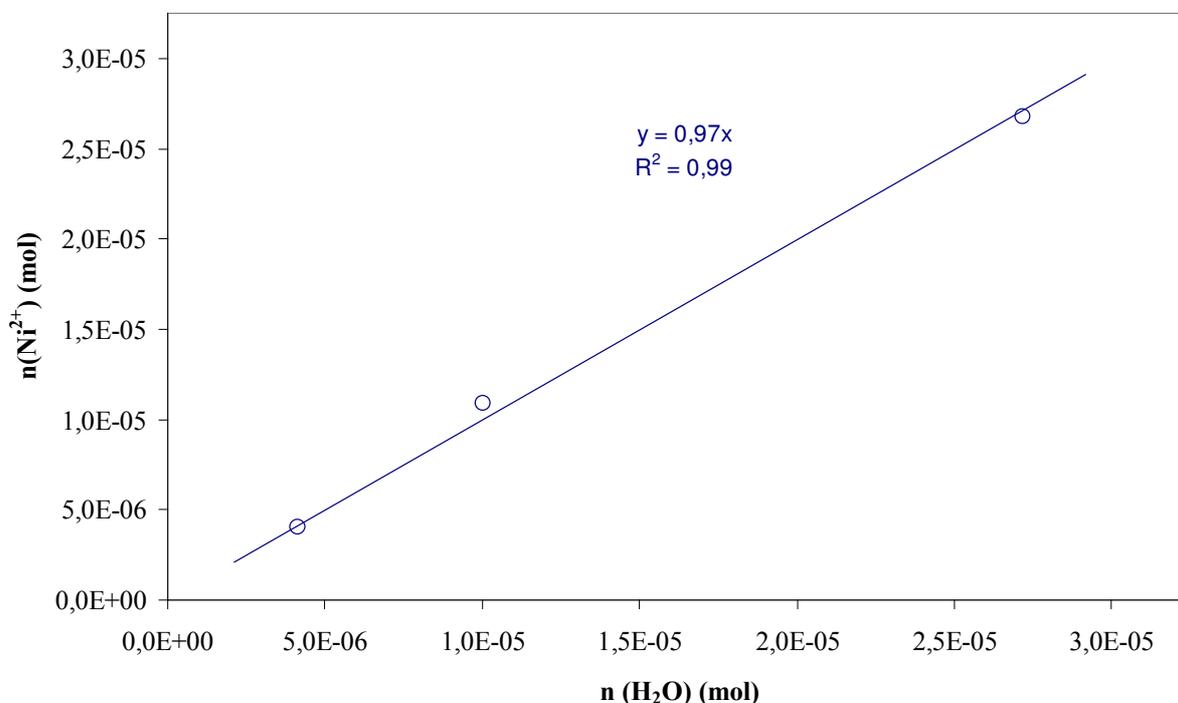


Figure III-20 : Dosage de l'eau dans le complexe organique extrait.

Les résultats obtenus montrent qu'une molécule d'eau est extraite dans la sphère de coordination du nickel, et cela, que le milieu aqueux soit constitué de nitrate d'ammonium, de nitrate de sodium ou en absence d'électrolyte. En effet, nous avons montré précédemment que le complexe extrait était le même, quel que soit le milieu aqueux.

De plus, on a pu constater que l'extractant (EHO) contenait de l'eau. En effet, le dosage de plusieurs solutions d'oxime à différentes concentrations dans le dodécane après contact avec de l'eau montre (figure III-21) qu'il y a environ 1 molécule d'eau pour 40 molécules d'extractant.

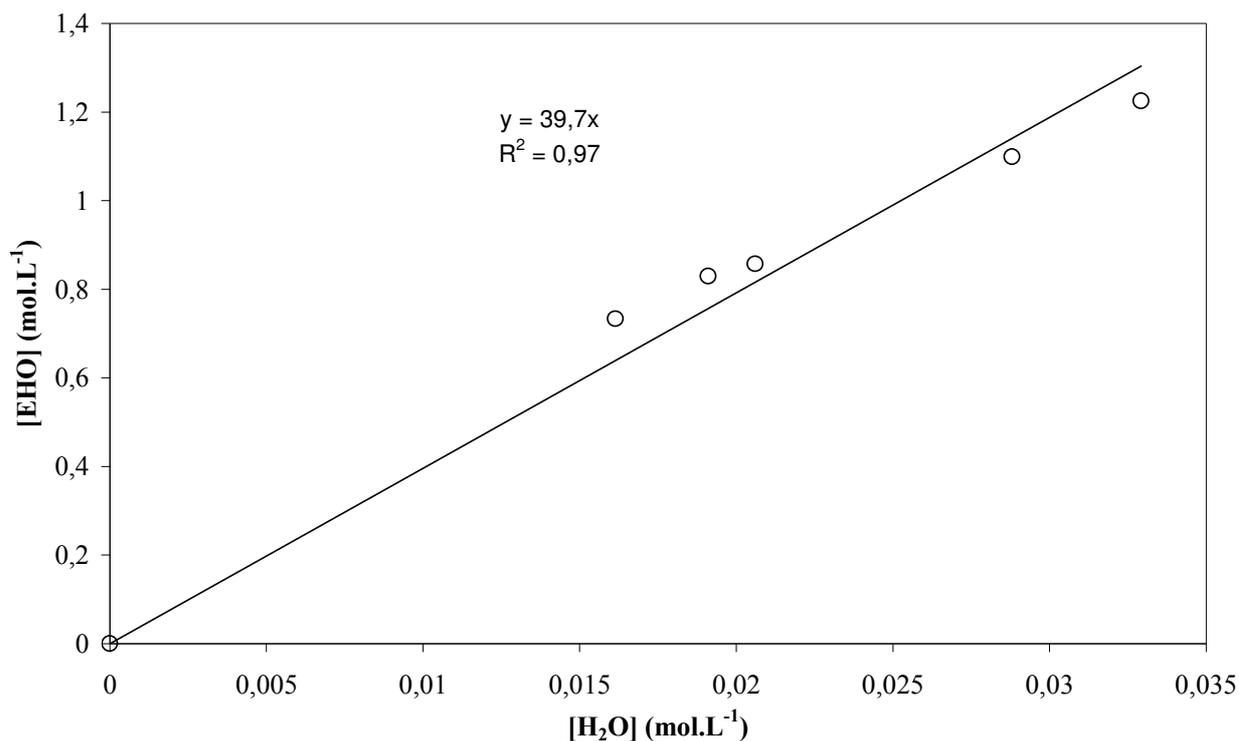
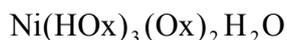


Figure III-21 : Dosage de l'eau dans la EHO diluée dans le dodécane.

Les différentes constatations précédentes permettent de proposer une stœchiométrie des complexes du nickel(II) extraits par la EHO en fonction du milieu d'extraction :



II.2.7. ETUDE DE LA DESEXTRACTION

Pour les milieux aqueux composés de nitrate d'ammonium, de nitrate de sodium ou même sans électrolyte, la dés extraction du nickel est réalisée par contact avec une phase aqueuse acide. Nous avons étudié l'influence du pH de cette phase sur le pourcentage de dés extraction. Pour cela, nous avons mis en contact une phase organique issue de l'extraction du nickel du milieu nitrate d'ammonium avec des phases aqueuses contenant différentes concentrations d'acide chlorhydrique. Cette étude peut être extrapolée au milieu nitrate de sodium et sans sel de fond.

Les résultats sont présentés sur la figure III-22 :

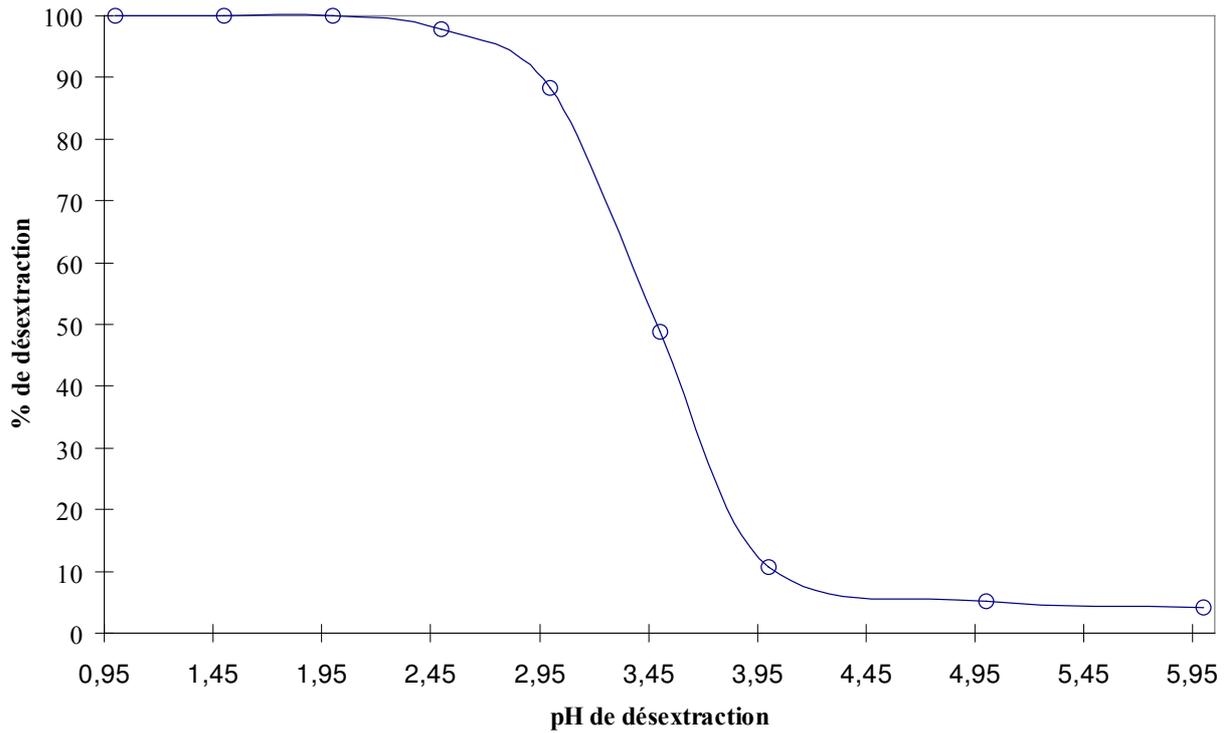


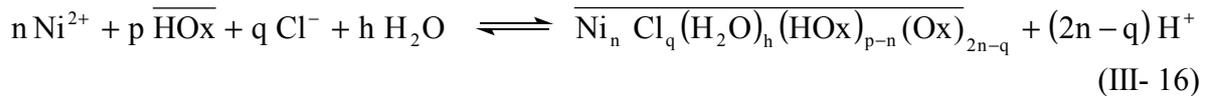
Figure III-22 : Influence du pH de la phase aqueuse sur le pourcentage de dés extraction. $[\text{EHO}] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On peut observer que pour un pH inférieur à 2, la dés extraction devient totale. Pour toutes nos études thermodynamique et cinétique, nous avons effectué la dés extraction à des pH compris entre 0 et 1. Ainsi quel que soit l'électrolyte utilisé pour l'extraction (chlorures exclus), nous obtenons toujours 100 % de dés extraction.

II.3. ETUDE DU MILIEU CHLORURE

L'étude de l'influence des ions chlorure sur l'extraction du nickel(II) par la EHO (figure III-12) a permis, dans le chapitre précédent, de prouver l'implication des ions chlorure dans le mécanisme d'extraction du nickel(II). En effet, que l'on se place à un pH inférieur ou supérieur à 4, une augmentation de la concentration des ions chlorure engendre systématiquement une augmentation du pourcentage d'extraction.

Nous rappelons ci-dessous l'équation la plus générale de l'extraction du nickel(II) en milieu chlorure :



La constante d'équilibre thermodynamique K_2' s'écrit alors :

$$K_2' = \frac{a_{\overline{\text{Ni}}} \cdot a_{\text{H}^+}^{(2n-q)}}{a_{\text{Ni}^{2+}}^n \cdot a_{\overline{\text{HOx}}}^p \cdot a_{\text{Cl}^-}^q \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^h}$$

Les activités sont définies sur l'échelle des molarités par rapport à la référence $C_0=1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ainsi que nous l'avons montré dans le précédent paragraphe, si on suppose que la force ionique varie peu au cours de notre étude, on peut assimiler les activités égales aux concentrations et ainsi définir la constante apparente K (sans unité) suivante :

$$K = \frac{[\overline{\text{Ni}}][\text{H}^+]^{2n-q}}{[\text{Ni(II)}]^n [\overline{\text{HOx}}]^p [\text{Cl}^-]^q}$$

$$\text{Avec } D = \frac{[\overline{\text{Ni}}]}{[\text{Ni}^{2+}] \alpha_{\text{Ni}}}$$

où α_{Ni} est uniquement fonction de la concentration des ions chlorure puisque le pH est toujours bien inférieur à 9 (pH de début de formation des hydroxydes de nickel).

$$K = \frac{D [\text{H}^+]^{2n-q} \alpha_{\text{Ni}}^n}{[\text{Ni}^{2+}]^{n-1} [\overline{\text{HOx}}]^p [\text{Cl}^-]^q} \quad (\text{III- 17})$$

En passant au logarithme décimal on obtient l'expression suivante :

$$\log(D) = (n - 1) \log[\text{Ni}] + p \log[\overline{\text{HOx}}] + q \log[\text{Cl}^-] + (2n - q) \text{pH} - n \log(\alpha_{\text{Ni}}) + \log(K) \quad (\text{III- 18})$$

L'équation (II-18) permet alors d'envisager l'étude des différents paramètres chimiques impliqués dans l'extraction du nickel(II).

II.3.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE NICKEL(II)

Afin d'étudier l'influence de la concentration du métal, nous avons fait varier la concentration du chlorure de nickel(II) de $5 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-3} mol.L⁻¹ tout en maintenant une concentration de chlorure de sodium à 1 mol.L⁻¹. Ainsi la concentration des ions chlorure peut être considérée comme constante. De ce fait on peut considérer que dans l'équation (III-18) l'expression de α_{Ni} est une constante. Nous pouvons donc écrire :

$$\log D = (n-1) \log[Ni] + Cste$$

Pour deux pH égal à 1,5 et 6,0 la relation logarithmique liant le coefficient de distribution D à la concentration de nickel(II) en phase aqueuse ($\log D = f(\log[Ni])$) est illustrée sur la figure III-23.

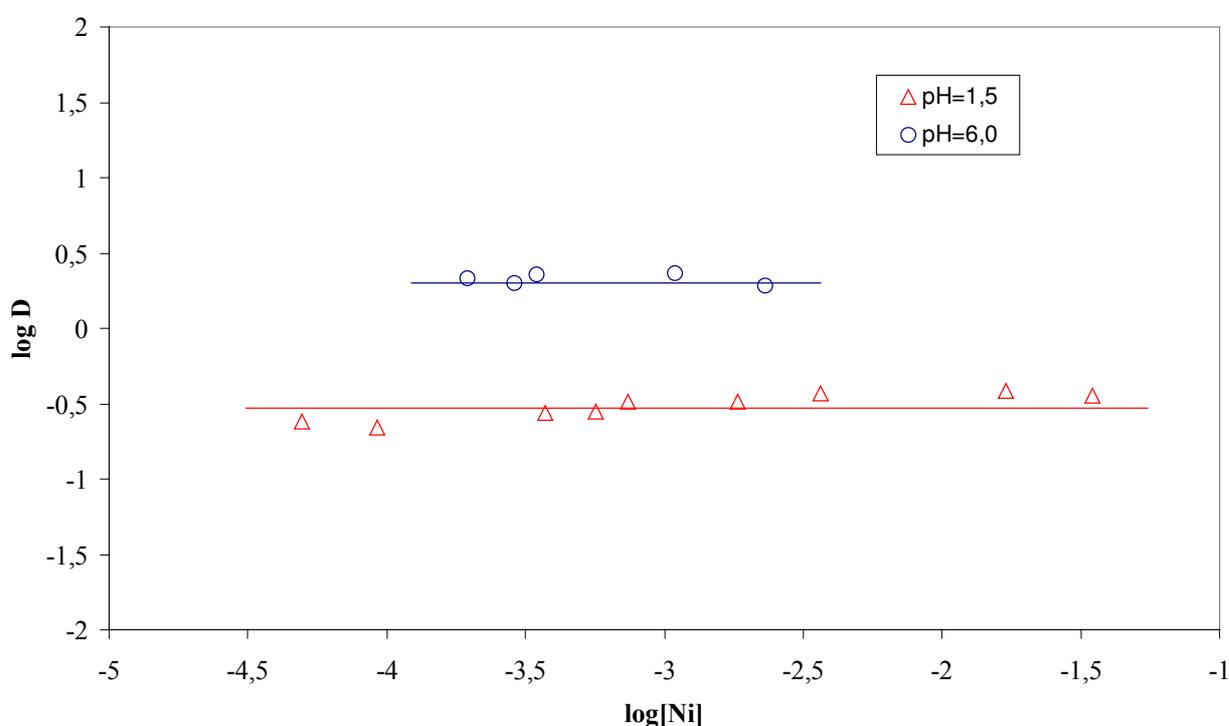


Figure III-23 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait en milieu chlorure de sodium : Influence de la concentration du métal. [NaCl]=1,00 mol.L⁻¹, [EHO] = 0,28 mol.L⁻¹, pH=1,5 et 6,0.

On observe deux droites de pente nulle. Le coefficient de distribution est donc indépendant de la concentration de nickel(II). On peut en conclure que :

$$n=1$$

Lors de l'extraction par la EHO, le complexe du nickel(II) extrait est un complexe mononucléaire en métal, quel que soit le pH considéré.

II.3.2. INFLUENCE DU pH

Les résultats obtenus dans le milieu chlorure de sodium ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) sont tout à fait différents de ceux obtenus dans les milieux précédents. En effet, en observant la variation du pourcentage de nickel(II) extrait en fonction du pH (figure III-24), on distingue deux zones d'extraction très distinctes. Il existe donc deux types de mécanismes, suivant que l'on se place à un pH inférieur à 4 ou supérieur à 4.

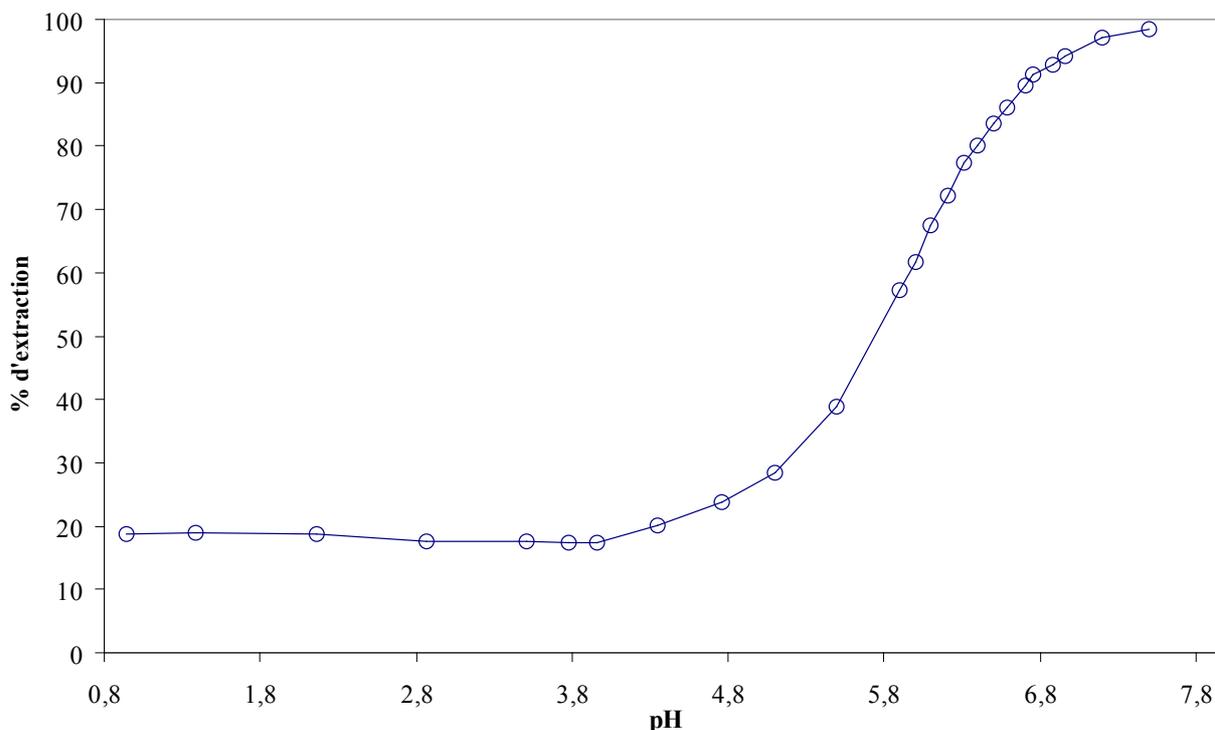


Figure III-24 : Influence du pH sur le pourcentage d'extraction du nickel(II) en milieu chlorure de sodium : $[\text{NaCl}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{EHO}] = 0,28 \text{ Mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour un pH inférieur à 4, on constate que celui-ci n'a aucune influence sur le pourcentage d'extraction du nickel. L'oxime EHO agit comme un extractant non chélatant. Il n'y a pas d'échange de protons lors de l'extraction.

Pour un pH supérieur à 4, l'extraction s'effectue par échange cationique.

Par la suite, nous avons étudié séparément le mécanisme d'extraction suivant l'échelle de pH considérée.

Sur toute l'échelle de pH considérée, on peut négliger les complexes hydroxyles du nickel(II), en effet le pH est toujours inférieur à 9. Ainsi α_{Ni} est une constante, si $[\text{Cl}^-]$ est constant.

En fixant les valeurs de $[\text{HOx}]$ et $[\text{Cl}^-]$ on peut donc écrire :

$$\log(D) = (2n - q) \text{ pH} + \text{Cte}$$

II.3.2.1. pH INFÉRIEUR A 4

Aucun proton n'intervient dans le mécanisme d'extraction, en conséquence nous obtenons :

$$2n - q = 0 \text{ donc } q = 2 \text{ puisque } n = 1$$

II.3.2.2. pH SUPÉRIEUR A 4

Afin d'obtenir le nombre de protons mis en jeu lors de l'extraction, on a porté sur la figure III-25, le $\log(D)$ en fonction du pH :

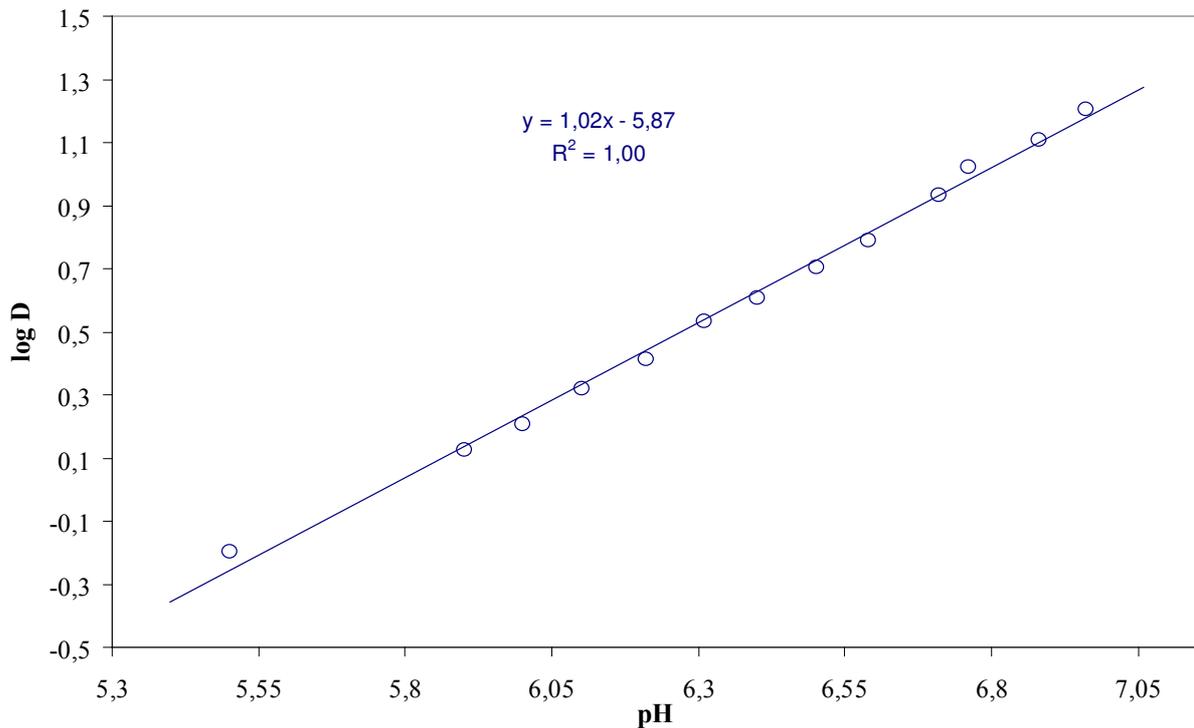


Figure III-25 : Influence du pH sur le pourcentage d'extraction du nickel(II) en milieu chlorure de sodium : $[\text{NaCl}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{EHO}] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5,10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

On obtient une droite de pente $1,01 \pm 0,03$ assimilable à 1, d'où $2n - q = 1$
donc $q = 1$

Nous avons donc conclu à un mécanisme d'extraction faisant intervenir l'échange cationique d'un seul proton.

Dans la suite de cette étude, nous étudierons les différents paramètres chimiques influençant l'extraction en tenant compte chaque fois des deux échelles de pH mises au jour dans le présent paragraphe.

II.3.3. INFLUENCE DES IONS CHLORURE

Pour chaque domaine de pH défini précédemment, on étudie l'influence des ions chlorure sur le mécanisme d'extraction du nickel(II).

De façon générale, cette étude est réalisée en gardant constants le pH et la concentration de l'oxime. Cependant, la force ionique n'est pas constante et les activités ne peuvent plus être assimilées aux concentrations, de même que α_{Ni} ne peut plus être considéré comme constant. En effet, ce dernier est fonction de la concentration des ions chlorure conformément à la relation suivante : $\alpha_{Ni} = 1 + \beta_1 [Cl^-]$, où β_1 est la constante de formation du complexe $NiCl_2^+$, dont les valeurs sont tabulées en fonction de la force ionique [157]. Le nickel étant en très faible concentration, son coefficient d'activité en phase aqueuse est considéré comme constant.

En phase organique, les coefficients d'activités sont supposés constants et la constante apparente de la réaction peut être exprimée comme suit :

$$K_2 = \frac{[\overline{Ni}] \cdot [H^+]^{(2-q)}}{[Ni^{2+}] \cdot [\overline{HOx}]^p \cdot [Cl^-]^q} \cdot \frac{\gamma_{H^+}^{(2-q)}}{\gamma_{Cl^-}^q}$$

Le coefficient de distribution s'exprime alors ainsi :

$$D = \frac{K_2 \cdot [\overline{HOx}]^p \cdot [Cl^-]^q \cdot \gamma_{Cl^-}^q}{\alpha_{Ni} \cdot a_{H^+}^{(2-q)}}$$

finalelement :

$$\log(D\alpha_{Ni}) = p \cdot \log[\overline{HOx}] + q \cdot \log(a_{Cl^-}) + (2-q)pH + \log K_2$$

Les valeurs des coefficients d'activités de NaCl et $NiCl_2$ à 25°C ont été déterminées par Robinson et coll. [158].

La valeur de q est ainsi associée à la valeur de la pente de la droite $\log(D\alpha_{Ni}) = f(\log(a_{Cl^-}))$.

II.3.3.1. pH INFÉRIEUR A 4

En traçant le $\log(D\alpha_{Ni})$ en fonction de $\log(a_{Cl^-})$ (figure III-26), on obtient une droite dont la pente vaut $2,07 \pm 0,1$. La loi de Student, si l'on accepte un risque de première espèce de $\alpha=0,05$, permet d'assimiler q à 2.

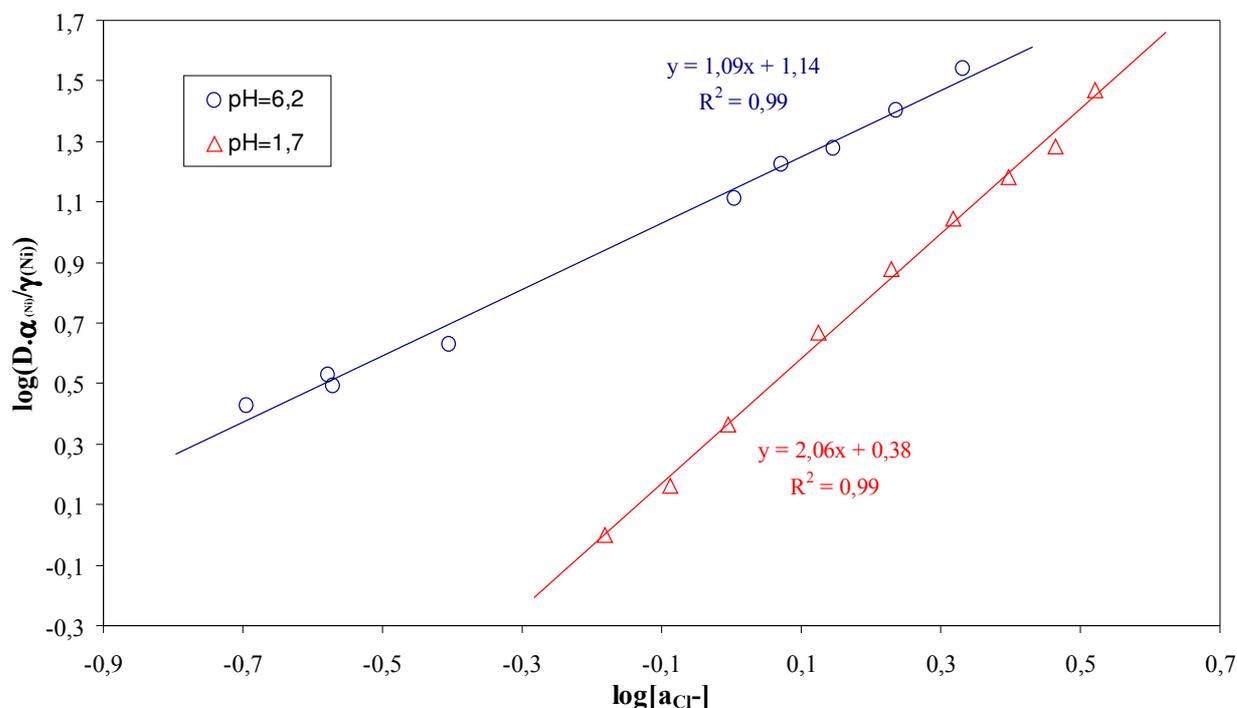


Figure III-26 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait en milieu chlorure de sodium : Influence de la concentration en chlorure. $[Ni(Cl)_2 \cdot 6H_2O] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[EHO] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, pH=1,7 et 6,2.

Deux ions chlorure sont mis en jeu lors de l'extraction du nickel(II) par la EHO à un pH inférieur à 4.

II.3.3.2. pH SUPÉRIEUR A 4

La même relation est également présentée sur la figure III-26 ; on obtient une droite dont la pente vaut : $1,09 \pm 0,16$. La loi de Student, si l'on accepte un risque de première espèce de $\alpha=0,05$, permet d'assimiler q à 1.

Pour un pH supérieur à 4, seul un ion chlorure est impliqué dans l'extraction du nickel(II) par la EHO.

Ces résultats confirment ceux trouvés pour q au paragraphe précédent.

II.3.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'EXTRACTANT

Tout comme précédemment, l'étude de l'influence de l'extractant doit être menée en tenant compte des deux échelles de pH.

Nous avons fixé tous les paramètres de l'extraction et fait varier la concentration d'EHO. Lorsque la concentration d'extractant varie, la force ionique en phase aqueuse est constante. Ainsi, α_{Ni} est une constante.

De l'équation (III-18) on déduit alors :

$$\log(D) = p \text{Log}[\overline{\text{HOx}}] + \text{Cte}$$

De plus, il faut tenir compte pour l'extractant, de l'échelle de concentration dans laquelle nous travaillons. En effet, comme nous l'avons vu précédemment dans le cas d'autres électrolytes, deux mécanismes d'extraction peuvent avoir lieu suivant que l'on se trouve en faible excès de EHO par rapport au métal ou en fort excès.

Les concentrations considérées de la 2-éthylhexanal oxime sont bien sure toujours les concentrations du monomère de EHO.

II.3.4.1. pH INFÉRIEUR A 4

L'existence de deux types de mécanismes suivant le domaine de concentrations de la EHO dans lequel on se place, est illustré sur la figure III-27.

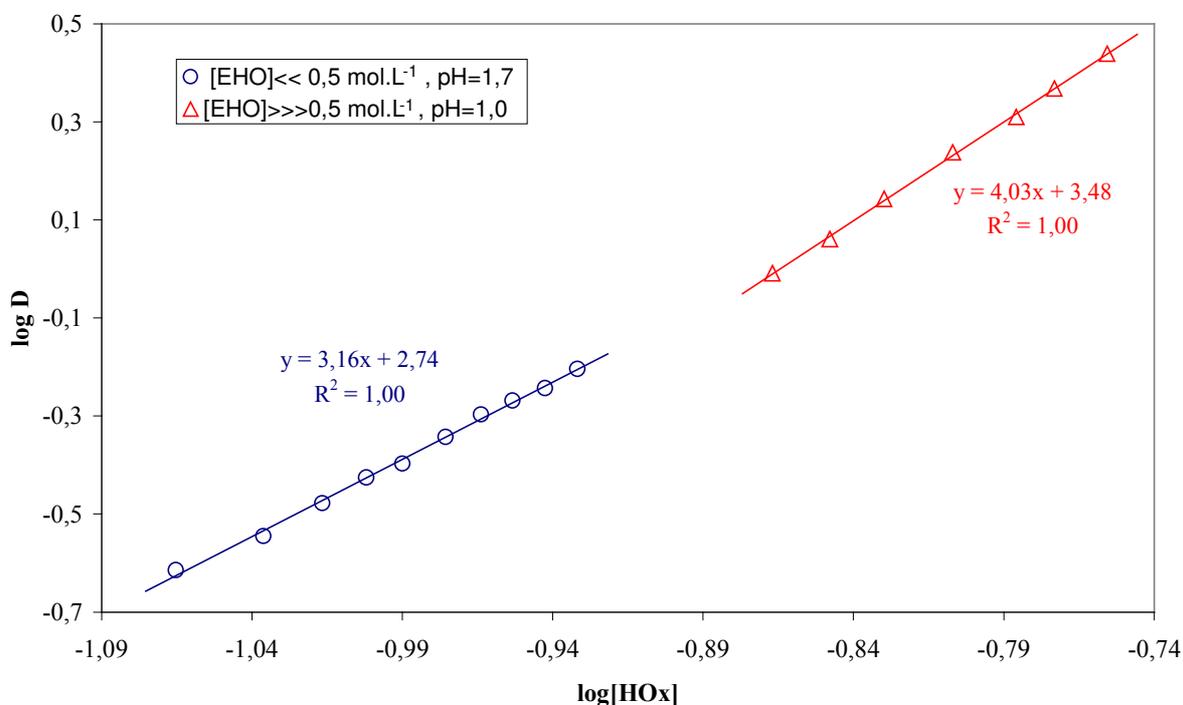


Figure III-27 : Détermination de la stœchiométrie des complexes extraits en milieu chlorure de sodium: Influence de la concentration du monomère HOx sur le coefficient de distribution D pour un pH inférieur à 4. $[\text{NaCl}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[\text{EHO}] \ll 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \quad ([\text{Ni}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$$

La figure III-27 correspondant à la fonction $\text{Log}(D) = f(\text{Log}[\overline{\text{HOx}}])$, pour une concentration totale en extractant variant de 0 à 0,5 mol.L⁻¹, présente une droite de pente $3,16 \pm 0,17$. Le test de Student permet, si l'on accepte un risque de première espèce de $\alpha=0,05$, d'assimiler p à 3.

3 molécules de EHO sont donc impliquées dans l'extraction du nickel(II).

$$[\text{EHO}] \gg 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \quad ([\text{Ni}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$$

La figure III-27 montre que la fonction $\text{Log}(D) = f(\text{Log}[\overline{\text{HOx}}])$, pour une concentration de l'extractant variant de 0,5 à 1,2 mol.L⁻¹, est une droite de pente $4,03 \pm 0,10$. Le test de Student permet, si l'on accepte un risque de première espèce de $\alpha=0,05$, d'assimiler p à 4.

4 molécules de EHO sont donc impliquées dans l'extraction du nickel(II).

II.3.4.2. pH SUPERIEUR A 4

Comme précédemment, suivant le domaine de concentrations de l'extractant, deux types de mécanisme d'extraction sont envisageables (figure III-28), suivant que la concentration en EHO est en faible ou en fort excès par rapport à la concentration en métal.

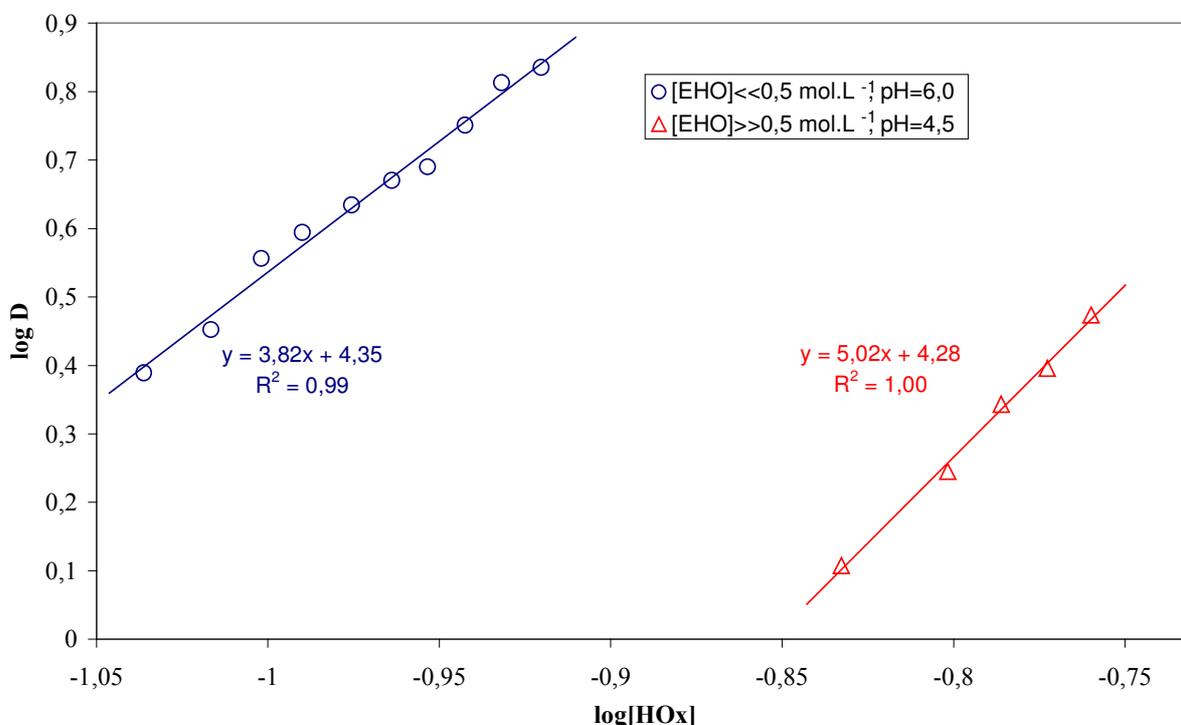


Figure III-28 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait en milieu chlorure de sodium : Influence de la concentration en HOx sur le coefficient de distribution D pour un pH supérieur à 4. PH=6,0, $[\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[\text{EHO}] < 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \quad ([\text{Ni}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$$

La fonction $\text{Log}(D) = f(\text{Log}[\overline{\text{HOx}}])$, illustrée sur la figure III-28, permet d'observer une droite de pente $3,82 \pm 0,37$, ce qui d'après le test de Student est assimilable à 4, si l'on accepte un risque de première espèce de $\alpha=0,05$.

4 molécules de EHO sont impliquées dans l'extraction du nickel(II).

$$[\text{EHO}] > 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \quad ([\text{Ni}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$$

La fonction $\text{Log}(D) = f(\text{Log}[\overline{\text{HOx}}])$ présentée figure III-28, montre que pour une concentration de l'extractant variant de 0,5 à 1,2 mol.L⁻¹, on obtient une droite de pente $5,00 \pm 0,27$, ce qui, d'après le test de Student, est assimilable à 5, si l'on accepte un risque de première espèce de $\alpha=0,05$.

5 molécules de EHO sont impliquées dans l'extraction du nickel(II).

II.3.5. CONCLUSION

Le tableau III-6 ci-dessous récapitule tous les résultats concernant les coefficients stœchiométriques en milieu chlorure :

Tableau III-6 : Récapitulatif des valeurs de n, p et q en fonction du pH et de la concentration en EHO.

	PH < 4		PH > 4	
	[EHO] < 0,5 mol.L-1	[EHO] > 0,5 mol.L-1	[EHO] < 0,5 mol.L-1	[EHO] > 0,5 mol.L-1
n	1			
p	3	4	4	5
q	2		1	

II.3.6. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Comme nous l'avons vu dans le cas d'un électrolyte composé de nitrate d'ammonium, l'étude de l'influence de la température sur la constante d'équilibre thermodynamique nous permet d'atteindre la valeur de l'enthalpie de la réaction d'extraction.

II.3.6.1. pH INFÉRIEUR A 4

Dans le cas d'un pH inférieur à 4, la relation (III-17) et la loi de Van't Hoff nous permettent d'établir la relation suivante :

$$\text{Ln} \left(\frac{D \alpha_{\text{Ni}}}{[\overline{\text{HOx}}]^p [\text{Cl}^-]^q} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{Cte}$$

Or tous les paramètres, hormis la température, sont constants. L'équation ci-dessus s'écrit alors :

$$\ln(D) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{Cte}_2$$

La figure III-29 permet d'illustrer cette fonction.

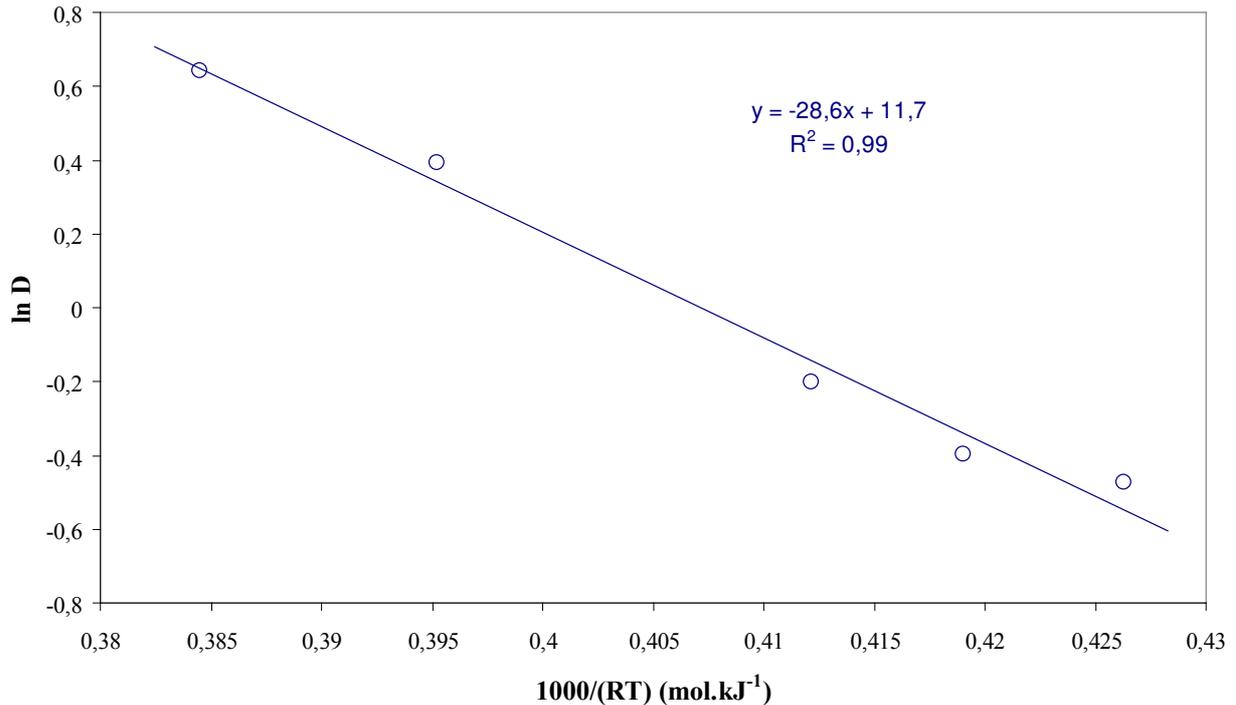


Figure III-29 : Détermination de l'enthalpie de réaction. Influence de la température. pH=1,0, [NaCl]=1,75 mol.L⁻¹, [EHO]=0,295 mol.L⁻¹, [NiCl₂.6H₂O]=2,5.10⁻³ mol.L⁻¹.

La pente de la droite donne la valeur de l'enthalpie de la réaction d'extraction du nickel en milieu chlorure pour un pH inférieur à 4 :

$$\Delta H^\circ = 28,64 \pm 3,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est donc endothermique, contrairement à la réaction d'extraction en milieu nitrate d'ammonium qui est faiblement exothermique.

II.3.6.2. pH SUPERIEUR A 4

Dans ce cas, la relation (III-23) et la loi de Van't Hoff permettent d'écrire :

$$\ln\left(\frac{D [H^+] \alpha_{Ni}}{[HOx]^p [Cl^-]^q}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{Cte}$$

Or comme précédemment, tous les paramètres sont gardés constants et on peut écrire :

$$\ln(D) = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + Cte_2$$

Cette fonction est représentée sur la figure III-30 :

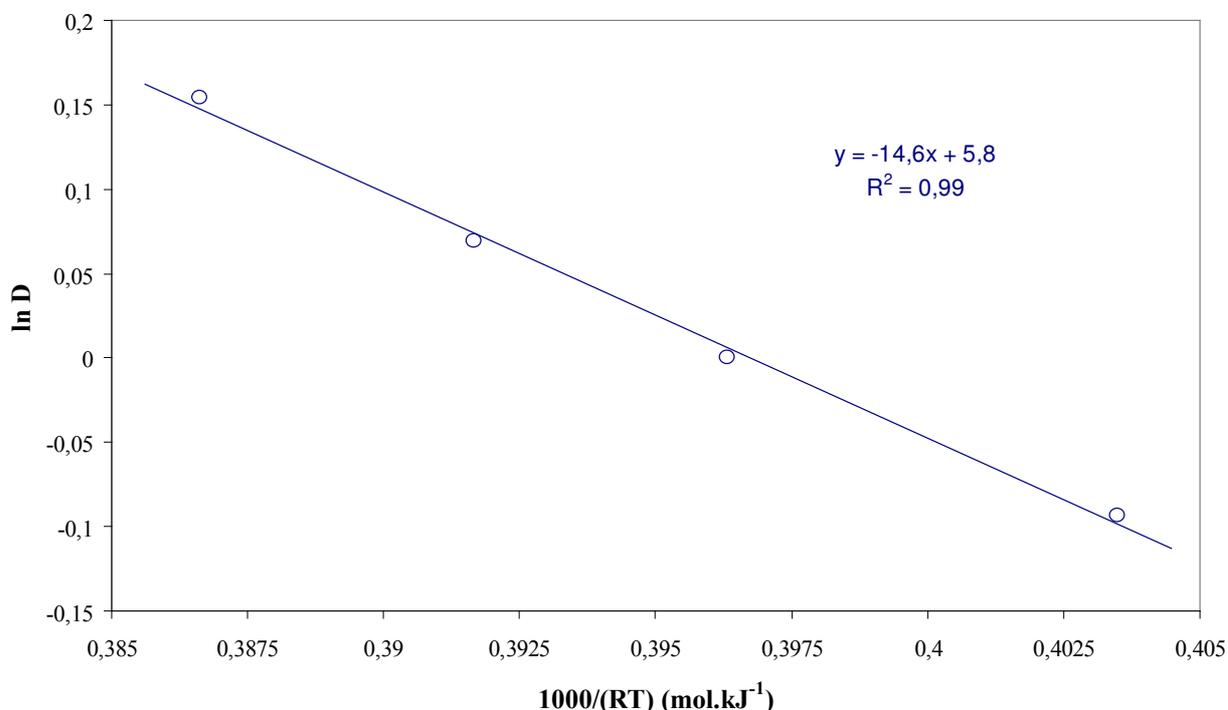


Figure III-30 : Détermination de l'enthalpie de réaction. Influence de la température. pH=6,2 , [NaCl]=0,50 mol.L⁻¹, [EHO]=0,295 mol.L⁻¹, [NiCl₂.6H₂O]=2,5.10⁻³ mol.L⁻¹.

La pente de la droite donne la valeur de l'enthalpie de la réaction d'extraction en milieu chlorure pour un pH supérieur à 4 :

$$\Delta H^{\circ} = 14,60 \pm 1,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tout comme pour un pH inférieur à 4, la réaction est donc endothermique

II.3.7. ETUDE DE LA DESEXTRACTION

Après extraction du nickel(II) d'un milieu chlorure par la EHO, la dés extraction du métal complexé dans la phase organique n'est pas chose facile. Seules des solutions aqueuses contenant de très fortes concentrations d'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique permettent d'obtenir le passage complet du nickel de la phase organique à la phase aqueuse. Cependant, cette dés extraction s'accompagne de l'hydrolyse de l'oxime. En effet, au contact d'acide suffisamment concentré, l'aldoxime réagit avec l'acide pour donner l'aldéhyde lui correspondant [26] selon l'équation :



avec R : CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)

Si l'acide utilisé est l'acide nitrique, l'hydrolyse de l'oxime s'accompagne d'un fort dégagement de vapeurs nitreuses. Dans le cas d'acide chlorhydrique, c'est un dégagement de vapeur acide qui est observé. L'acide sulfurique n'engendre aucune vapeur toxique et la dés extraction peut donc avoir lieu à l'air libre.

Mais il faut noter que, quel que soit le cas, l'oxime est détruite.

II.4. BILAN DES MECANISMES D'EXTRACTION

En conclusion nous récapitulons, en fonction du milieu aqueux considéré, les différents mécanismes thermodynamiques mis au jour dans les paragraphes précédents.

II.4.1. MILIEUX NITRATE DE SODIUM, NITRATE D'AMMONIUM ET SANS SEL DE FOND

Nous avons vu que les mécanismes d'extraction du nickel en l'absence ou en présence des sels de nitrate de sodium et de nitrate d'ammonium par la EHO dans le dodécane, s'effectuaient par échange cationique de 2 protons. Deux mécanismes ont pu être distingués en fonction de l'échelle de concentration considérée.

Les équations d'extraction sont donc les suivantes :

$$[\text{EHO}] \ll 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$[\text{EHO}] \gg 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$$



II.4.2. MILIEU CHLORURE DE SODIUM

En présence de chlorure de sodium, deux mécanismes d'extraction sont possibles selon le pH (inférieur ou supérieur à 4). Comme précédemment, deux mécanismes peuvent être distingués en fonction de l'échelle de concentration d'EHO considérée.

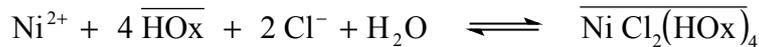
Les équations d'extraction sont les suivantes :

II.4.2.1. pH INFÉRIEUR A 4

$$[\text{EHO}] \ll 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$$

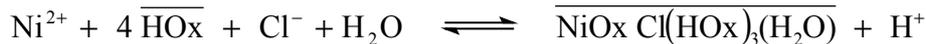


$$[\text{EHO}] \gg 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$$

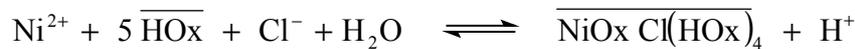


II.4.2.2. pH SUPERIEUR A 4

$$[\text{EHO}] \ll 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$[\text{EHO}] \gg 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$$



Remarque

La plupart des publications parle de la 2-éthylhexanal oxime comme d'un extractant non chélatant [23, 26, 27, 47], c'est-à-dire que pour extraire le métal, l'oxime solvate un complexe rendu neutre par la présence de deux anions tels que les ions chlorure, dans sa sphère de coordination. Un tel processus suppose donc qu'aucun proton n'intervient dans le mécanisme d'extraction.

Or, nous venons de voir qu'en milieu nitrate d'ammonium ou nitrate de sodium, les ions nitrate (NO_3^-) n'intervenaient pas dans le complexe extrait. Afin que le complexe extrait en phase organique reste neutre (le dodécane étant un solvant peu dissociant $\epsilon = 2,014$), il est alors nécessaire que l'extraction du nickel se fasse par échange cationique. Pour un pH supérieur à 4 en milieu chlorure de sodium, le constat est le même : un seul chlorure est présent dans la sphère de coordination du nickel(II) ; il y a donc échange cationique lors de l'extraction de ce métal. Dans ces deux cas, il y a chélation du métal par l'oxime.

La dénomination d'extractant non chélatant de la 2-éthylhexanal oxime est donc à nuancer fortement. L'oxime se comporte de la sorte uniquement en milieu chlorure et pour un pH inférieur à 4.

II.5. CALCUL DES CONSTANTES DE REACTION

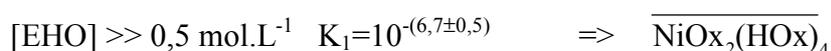
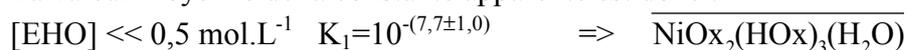
Pour les équations bilan mises en évidences dans le chapitre précédent, nous pouvons calculer les constantes de réaction correspondantes, définies suivant le milieu et l'échelle de pH.

Ces constantes de réaction sont calculées à partir des ordonnées à l'origine des droites représentant les fonctions $\log(D) = f(\log[\text{EHO}])$ lorsque la concentration de l'oxime varie, $\log(D) = f(\log[\text{Sel}])$ lorsque la concentration du sel varie, $\log(D) = f(\text{pH})$ lorsque le pH varie

et $\log D = f(\log[\text{Ni}])$ lorsque la concentration du nickel(II) varie. En effet, les ordonnées à l'origine des droites représentées sur les différentes figures précédentes, sont définies suivant le milieu et l'échelle de pH par l'équation (III-18). Tous les paramètres contenus dans l'ordonnée à l'origine étant fixés – donc connus –, nous pouvons en déduire la valeur de $\log(K_1)$ pour le mécanisme thermodynamique décrit dans le chapitre précédent :

Pour ce qui concerne les milieux aqueux composés de nitrate d'ammonium, nitrate de sodium et sans électrolyte, nous avons montré qu'il n'existait qu'un seul et unique mécanisme thermodynamique. Quel que soit le milieu, la constante apparente de la réaction doit être la même. Seule une différenciation en fonction de l'échelle de concentration de l'extractant doit être faite.

La valeur moyenne de la constante apparente est donc :



Pour le milieu chlorure, nous avons pu mettre en évidence quatre types de mécanisme thermodynamique suivant l'échelle de pH et de concentration de la EHO.

Les valeurs moyennes de K_1 sont reportées dans le tableau III-7.

Tableau III-7 : Valeur des constantes de réaction pour le milieu chlorure de sodium.

	NaCl			
	pH < 4		pH > 4	
	$\overline{\text{Ni Cl}_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})}$	$\overline{\text{Ni Cl}_2(\text{HOx})_4}$	$\overline{\text{NiOx Cl}(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})^+}$	$\overline{\text{NiOx Cl}(\text{HOx})_4}$
	$[\text{EHO}] \leq 0,50$ Mol.L ⁻¹	$[\text{EHO}] \geq 0,50$ Mol.L ⁻¹	$[\text{EHO}] \leq 0,50$ Mol.L ⁻¹	$[\text{EHO}] \geq 0,50$ Mol.L ⁻¹
Log(K₁)	1,9 ± 0,5	3,4	-2,7 ± 0,8	-0,22

II.6. GEOMETRIE DES COMPLEXES EXTRAITS

Les auteurs ayant travaillé sur l'extraction de métaux tels que le cobalt(II), le nickel(II) ou le cuivre(II) par une oxime, ont mis en évidence une géométrie tétraédrique pour les complexes du cobalt et octaédrique pour les complexes du nickel et du cuivre. Ainsi, le spectre électronique du nickel(II) extrait en milieu chlorure par l'octanal oxime, est caractéristique d'une géométrie octaédrique [156]. De même Pashkov et coll. [27], qui se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II) et du cuivre(II) en milieu chlorhydrique avec l'heptanal, la nonal et la 2-méthyldecyl oxime dans le toluène, ont mis au jour le complexe MCl_2Ox_4 dans lequel le métal est entouré par 4 atomes d'azote dans la première sphère de coordination. La 2-méthyldecyl oxime forme une structure plan carré avec deux liaisons axiales de type M-Cl. Le complexe a donc une structure octaédrique. Pour confirmer cette géométrie, Pashkov a comparé le spectre infrarouge de l'extractant (ici une oxime) et celui du complexe extrait. Le spectre infrarouge de l'oxime dans CCl_4 montre une fine bande associée à l'élongation ν_{OH} du groupement OH libre observée à 3605 cm^{-1} . Une large et forte bande avec un maximum à 3220 cm^{-1} est aussi observée. Elle est due à la formation d'une liaison hydrogène de type $\text{O} - \text{H} \cdots \text{N}$ entre molécules d'oxime (il y a également un maximum

à 3110 cm^{-1} et 3035 cm^{-1}). Cette bande est expliquée par la résonance de Fermi de ν_{OH} et l'harmonie des deux δ_{OH} qui est intensifiée avec la formation de la liaison hydrogène intermoléculaire. L'interaction de l'oxime avec CuCl_2 engendre une augmentation du déplacement de la bande $\nu_{\text{OH}\cdots\text{N}}$ dans les faibles fréquences de 50 cm^{-1} . Simultanément, les auteurs observent le déplacement de la bande $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ de 10 cm^{-1} vers les faibles fréquences et celui de $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ vers les hautes fréquences. Ces faits confirment la formation entre l'oxime et Cu^{2+} d'une liaison à travers la paire d'électrons de l'atome d'azote.

Enfin, Inoue et coll. [25], qui ont extrait le cuivre en milieu chlorhydrique par la EHO, trouvent un complexe extrait de type $\text{Cu}(\text{HOx})_2\text{X}_2$, dont ils ne précisent pas la structure. Cependant, à aucun moment les auteurs ne se sont attachés à déterminer si l'oxime formait des agrégats. On peut alors supposer, compte tenu de nos propres résultats, que les complexes extraits ont une stœchiométrie : $\text{Cu}(\text{HOx})_3\text{X}_2$ ou $\text{Cu}(\text{HOx})_4\text{X}_2$, de géométrie octaédrique.

Pour ce qui concerne le complexe du nickel(II) extrait par la EHO dans le dodécane, nous observons une solution aqueuse vert pomme et une solution organique qui devient bleue au cours de l'extraction.

La couleur vert pomme de la phase aqueuse contenant uniquement $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NH_4NO_3 est, comme le montre le spectre UV-visible, caractéristique d'une géométrie de type octaédrique [47]. Cette dernière est la géométrie la plus commune pour le nickel(II). Le complexe est par ailleurs souvent caractérisé par une couleur verte ou verte pâle. Trois transitions d-d sont attendues : ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})(\nu_1)$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})(\nu_2)$ et ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})(\nu_3)$ [2].

La couleur bleue de la phase organique est pour sa part caractéristique d'un changement de ligand au niveau de la structure du complexe métallique du nickel(II). En effet, le spectre UV-visible de la phase organique après extraction du nickel, montre un déplacement des bandes d'absorption vers les fortes énergies. Ce déplacement est dû à l'incorporation dans le complexe extrait d'un ligand contenant une fonction azotée de type donneur [22]. Le changement de couleur résulte donc de l'introduction de la EHO dans le complexe du nickel(II). Pour Preston, les changements observés dans le spectre UV-visible lors de l'introduction de l'oxime ne sont pas caractéristiques d'un changement de structure du complexe extrait [22]. En effet, il observe ce même type de changement lorsqu'il passe d'un complexe du nickel extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un complexe extrait par un mélange d'acide 2-bromodécanoïque et d'oxime de l'octanal dans le xylène. Il constate de plus que le déplacement des bandes d'absorption est fonction de l'encombrement stérique de l'oxime : plus l'oxime est encombrée et plus les bandes sont déplacées vers les faibles longueurs d'onde. Le même phénomène est observé [47] lorsque, toujours dans le xylène, le nickel(II) est extrait par le D_2EHPA seul et un mélange de D_2EHPA et d'2-éthylhexanal oxime.

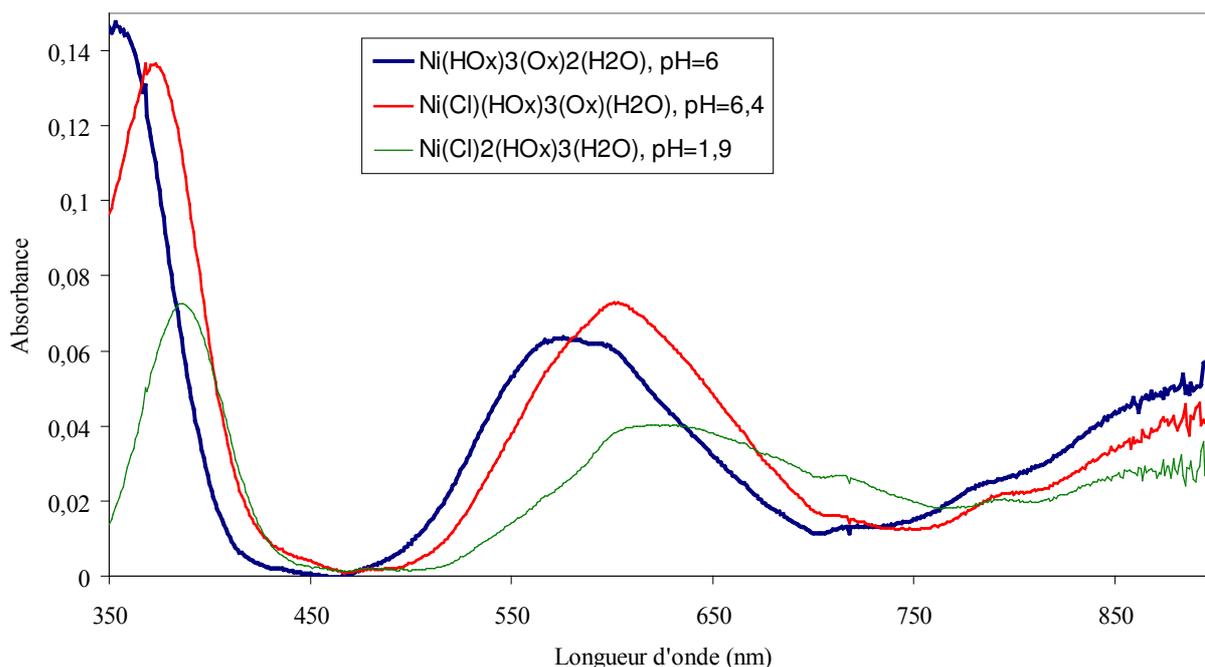


Figure III-31 : Spectre UV des différents complexes extraits du nickel(II).

Les spectres UV-visible (figure III-31) réalisés pour les complexes du nickel(II) : $\text{NiOx}_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{NiCl}(\text{Ox})(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})$ et $\text{NiCl}_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})$, font apparaître un déplacement vers les basses énergies des bandes d'absorption. Ce déplacement est dû à la présence dans le complexe extrait du ligand Cl^- . Plus le nombre d'ions chlorure est important, plus les maxima d'absorption sont déplacés vers les hautes énergies. Cette constatation est confirmée par la couleur des complexes extraits qui passent du bleu-violet au bleu-vert (tableau III-8) et est en accord avec la série spectrochimique de Fajan-Tschuchida [161] : $\text{Cl}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O}$.

Tableau III-8 : Principales bandes d'absorption UV-visible des différents complexes extraits du nickel(II) par la EHO dans le dodécane.

	$\text{NiOx}_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})$	$\text{NiCl}(\text{Ox})(\text{HOx})_2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{NiCl}_2(\text{HOx})_2(\text{H}_2\text{O})$
Longueur d'onde (nm)	295	381	386
	579	610	621
Couleur	Bleu-Violet	Bleu	Bleu-Vert

Nous présentons ci-dessous (Figure III-32 à III-37), les structures possibles, des différents complexes organiques extraits, en fonction du milieu aqueux considéré.

II.6.1. ABSENCE DE SEL DE FOND , MILIEU NITRATE DE SODIUM OU NITRATE D'AMMONIUM

La concentration en métal est suffisamment faible pour que l'on puisse considérer la concentration de l'oxime comme étant toujours constante lors de l'extraction : $[Ni^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

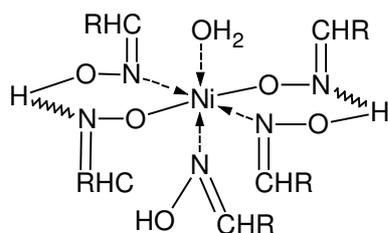
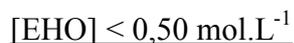


Figure III-32 :

Complexe octaédrique du nickel entouré par 5 monomères d'EHO.

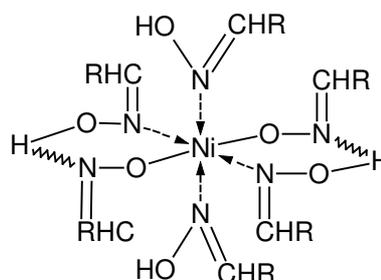
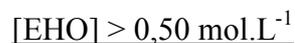


Figure III-33 :

Complexe octaédrique du nickel entouré par 6 monomères d'EHO.

II.6.2. MILIEU CHLORURE DE SODIUM

La concentration en métal est de : $[Ni^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

II.6.2.1. pH INFÉRIEUR A 4

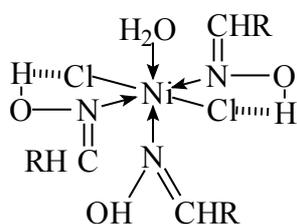
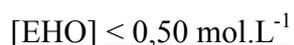


Figure III-34 :

Complexe octaédrique du nickel entouré par 3 monomères d'EHO et deux ions chlorure.

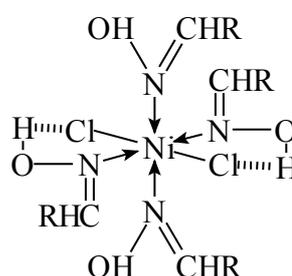
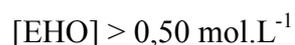


Figure III-35 :

Complexe octaédrique du nickel entouré par 4 monomères d'EHO et deux ions chlorure.

II.6.2.2. pH SUPERIEUR A 4

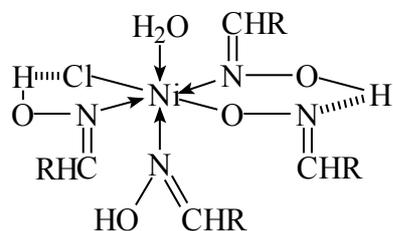
 $[EHO] < 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ 

Figure III-36 :

Complexe octaédrique du nickel entouré par 4 monomères d'EHO et un ion chlorure.

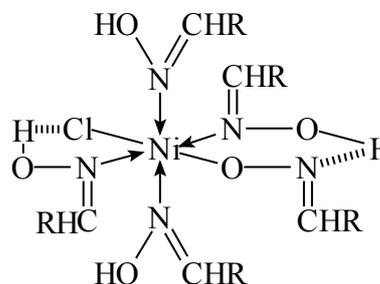
 $[EHO] > 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ 

Figure III-37 :

Complexe octaédrique du nickel entouré par 5 monomères d'EHO et un ion chlorure.

II.7. COMPARAISON DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS MILIEUX

Afin de comparer l'influence de chacun des sels de fond sur l'extraction, nous avons brièvement rappelé leur influence sur l'extraction du nickel(II), puis nous avons tenté d'apporter une explication aux différences observées.

II.7.1. MILIEU NITRATE DE SODIUM ET NITRATE D'AMMONIUM

Sur l'échelle de pH étudiée précédemment et pour des concentrations de EHO et de nickel(II) constantes, nous avons comparé le pourcentage d'extraction pour chacun des milieux étudiés précédemment. La figure III-15 et la figure III-38 présentent ces résultats.

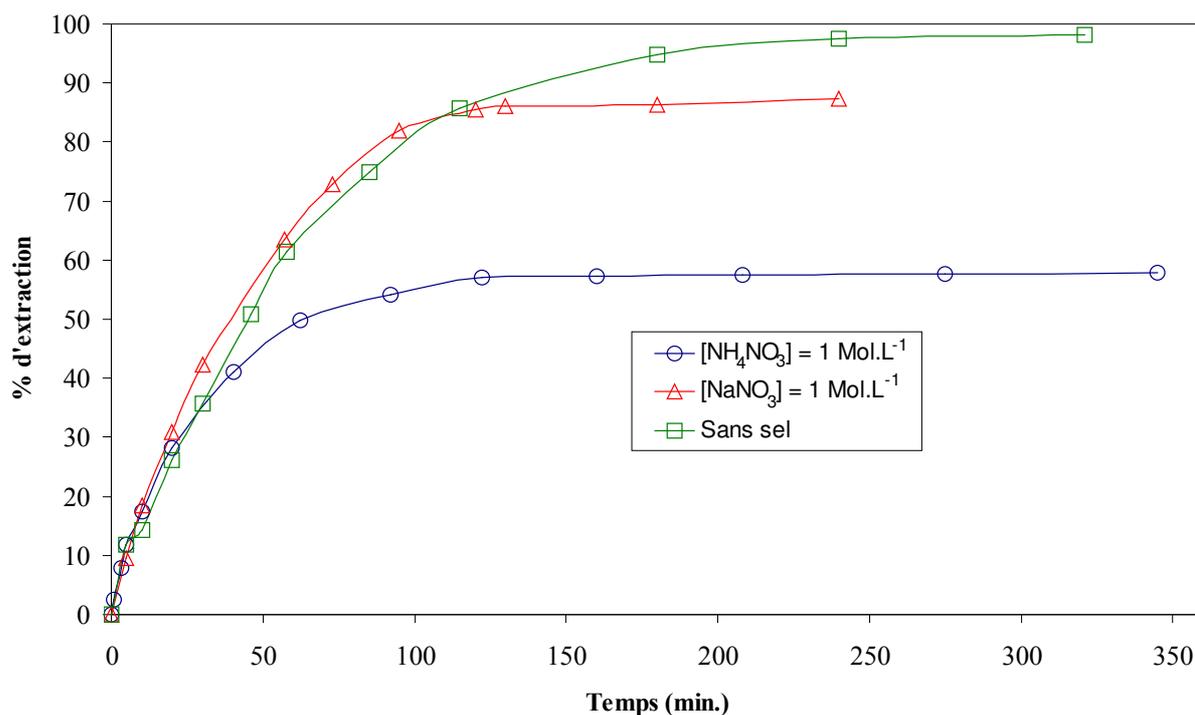


Figure III-38 : Cinétique d'extraction du nickel en fonction du milieu aqueux considéré. pH=7, [EHO]=0,28 mol.L⁻¹.

On observe que sur toute l'échelle de pH considérés, c'est le milieu ne contenant aucun sel de fond qui donne les meilleurs résultats. Ainsi, lorsque pour un pH fixé inférieur à 6,4, on passe d'un milieu sans sel de fond au milieu nitrate de sodium et nitrate d'ammonium, le pourcentage d'extraction diminue (figure III-15). Cette constatation est confirmée par la figure III-38, où pour un pH égal à 7 on observe l'influence négative à la fois des ions nitrate et de l'ammoniaque sur l'extraction du nickel. En effet, en milieu nitrate de sodium et cela jusqu'à un pH supérieur à 7,4, le pourcentage d'extraction du nickel est toujours inférieur à celui obtenu sans sel de fond, mais toujours supérieur à celui obtenu en présence de nitrate d'ammonium. Ceci prouve l'influence combinée des ions nitrate et ammonium sur la complexation du nickel.

II.7.2. MILIEU CHLORURE DE SODIUM ET CHLORURE D'AMMONIUM

En ce qui concerne le milieu chlorure, l'influence des anions est différente de celle que l'on a pu observer pour les ions NO₃⁻ et NH₄⁺. En effet, le milieu chlorure n'implique pas une diminution de l'extraction. Au contraire, comme nous l'avons déjà vu (figure III-12), une augmentation de la concentration de NaCl favorise l'extraction du nickel(II).

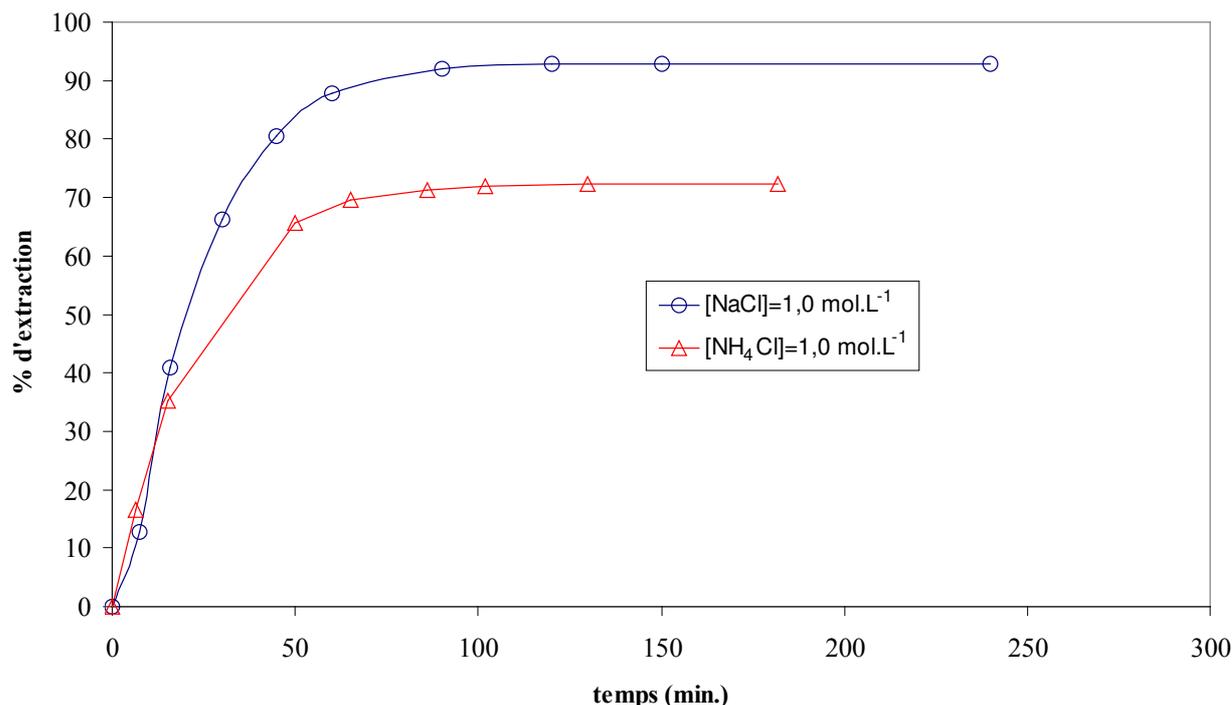


Figure III-39 : Influence des cations Na^+ et NH_4^+ sur l'extraction du nickel, $[\text{EHO}]=0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,9$.

La figure III-39 permet de comparer les milieux chlorure de sodium et chlorure d'ammonium et de confirmer l'influence négative des ions ammonium sur l'extraction du nickel. Effectivement, lorsque l'on passe d'un milieu à l'autre, le pourcentage d'extraction diminue, passant respectivement de 94 % à 72,4 %. Etant donné que les ions Na^+ sont inertes vis-à-vis de l'extraction, on confirme bien que les ions ammonium et plus particulièrement l'ammoniaque (NH_3), entraîne une forte diminution de l'extraction par complexation du nickel en phase aqueuse.

II.7.3. INTERPRETATIONS

Alguacil et coll. [39] observent le même phénomène que celui décrit précédemment, c'est-à-dire une diminution de l'extraction du nickel(II) en présence de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ par la LIX 54 dans l'Iberfluid. La substance active de cette LIX est une β -dicétone.

A un pH de 8,5, ces auteurs constatent qu'une augmentation de la concentration de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (de 0,1 à 1,0 mol.L^{-1}) entraîne une diminution drastique de l'extraction (respectivement de 80 % à 2 %). Ils n'apportent pas d'explication à ce phénomène. Cependant, afin de justifier que le pourcentage d'extraction du nickel diminue fortement pour un pH supérieur à 9, ils postulent l'existence de complexes aminés $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_n)^{2+}$ non extractibles par la LIX 54.

De la même façon Rao et coll. [159], lors de l'extraction du zinc(II) en milieu sulfate d'ammonium par l'Hostarex DK-16 (le diluant est le kérosène), constatent une augmentation de l'extraction jusqu'au pH de 7,15-7,4, puis une forte diminution pour un pH supérieur à 7,15-7,4, pour des concentrations de sulfate d'ammonium variant de 0,5 mol.L^{-1} à 3,0 mol.L^{-1} . L'analyse infrarouge des complexes extraits permet aux auteurs de conclure à la non-extraction en phase organique des complexes aminés du zinc du type $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$.

En milieu nitrate de sodium, le diagramme de répartition (figure III-40) des complexes en phase aqueuse montre la présence en solution des espèces majoritaires : $\text{Ni}(\text{NO}_3)^+$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, espèces inextractibles, expliquant pourquoi l'extraction est moins bonne en présence de nitrate de sodium qu'en l'absence de sel de fond. Lorsque le pH augmente jusqu'à 9, l'extraction augmente car l'échange cationique est favorisé.

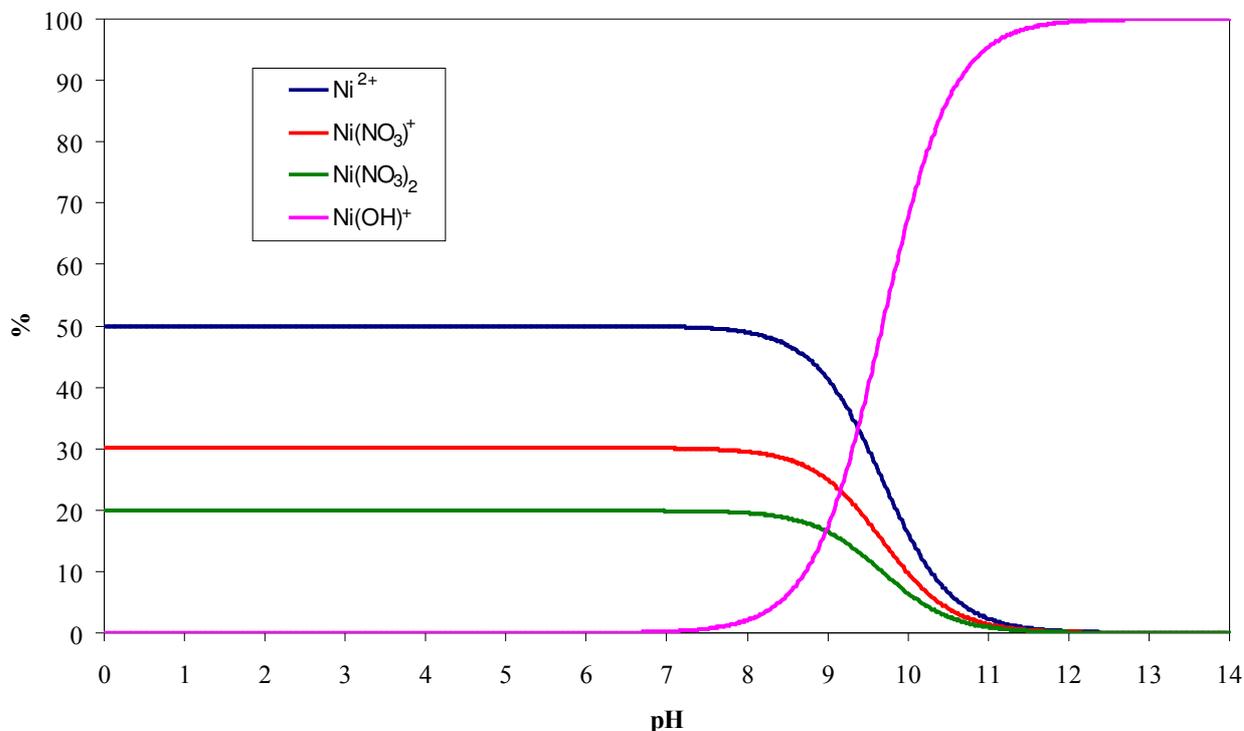


Figure 40 : Diagramme de répartition des espèces du nickel en présence de nitrate de sodium (1 mol.L^{-1}).

En milieu nitrate d'ammonium, pour un pH égal à 7, les différents diagrammes de répartition tracés figure III-41 montrent qu'il existe en phase aqueuse, majoritairement des complexes du type : $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$ et $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, puis de façon minoritaire, $\text{Ni}(\text{NO}_3)^+$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

L'ammoniaque joue en conséquence un rôle de masquage de l'extraction du nickel par la EHO, supplémentaire par rapport au milieu nitrate de sodium.

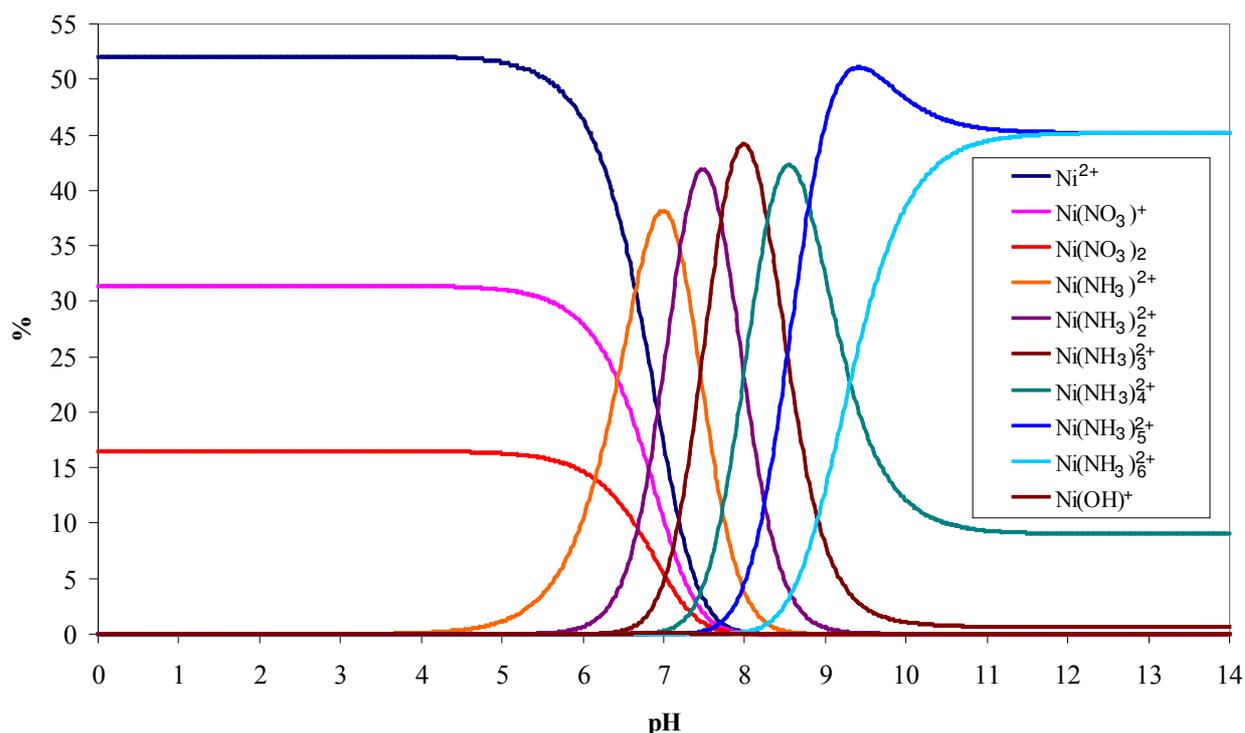


Figure III-41 : Diagramme de répartition des espèces du nickel en présence de nitrate d'ammonium (1 mol.L⁻¹).

Le diagramme de répartition du nickel(II) en présence de nitrate d'ammonium nous éclaire également quant à la baisse du pourcentage d'extraction observée en présence de nitrate d'ammonium pour des pH supérieurs à 7,4, alors qu'il continue d'augmenter en présence de nitrate de sodium.

On constate en effet que pour des pH basiques, le pourcentage de complexe du nickel(II) aminé ($\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$) continue d'augmenter, impliquant une constante et rapide diminution du nickel libre (Ni^{2+}). Compte tenu de la présence de plus en plus importante de complexes non extractibles, il est alors normal d'observer une diminution du pouvoir extractif de l'oxime lorsque le pH augmente.

Ce phénomène est dû aux propriétés acido-basiques de l'ammoniaque ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), dont le pKa est relativement élevé (9,75). Ainsi, plus le pH augmente, plus la présence du complexant NH_3 est importante.

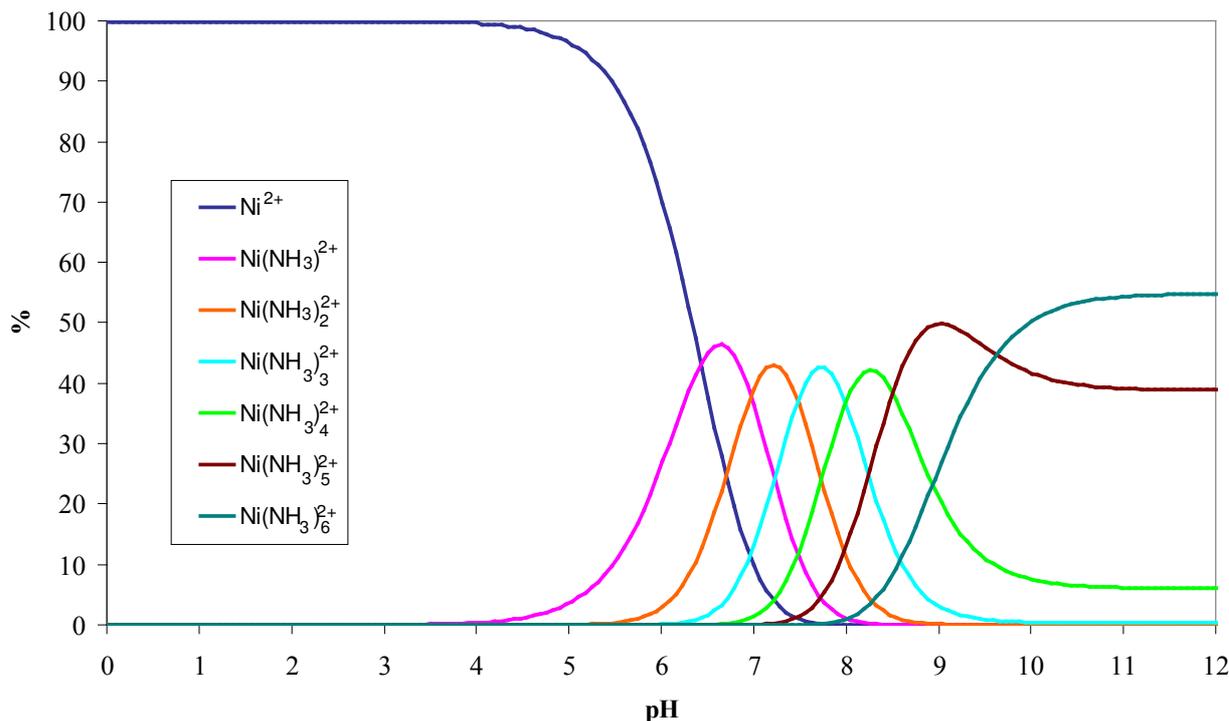


Figure 42 : Diagramme de répartition des espèces du nickel en présence d'ammoniaque (1 mol.L⁻¹).

Sur la figure III-40, on remarque que pour des pH inférieurs à 5, il n'existe que des complexes nitrés dont la concentration est constante. Pour les pH supérieurs à 5 on observe une augmentation des complexes aminés, d'où une concurrence entre une augmentation du pouvoir extractif de l'oxime due à l'augmentation du pH (déprotonation de l'oxime) et une augmentation des complexes non extractibles du nickel(II). Cela se traduit par une baisse du pourcentage d'extraction à partir d'un pH égal à 7,4.

En présence de nitrate d'ammonium, l'effet cumulé de l'ammoniaque et des ions nitrate implique une extraction moins performante qu'en présence de nitrate seul ou qu'en milieu exempt de sel de fond.

Ces observations tendent à montrer que les complexes métalliques du nickel : $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)^+$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ formés en phase aqueuse, jouent un rôle de masquage vis-à-vis de l'extraction du nickel par la EHO.

De ces constatations, on a pu confirmer que l'ion nitrate et l'ammoniaque n'étaient pas impliqués dans le mécanisme d'extraction. Plus précisément, NO_3^- et NH_3 n'interviennent pas dans la stœchiométrie du complexe extrait.

II.7.3.1. MILIEU CHLORURE

Pour sa part, le milieu chlorure se comporte tout à fait différemment. Au contraire des milieux nitrate d'ammonium et nitrate de sodium, les complexes chlorés du nickel ($\text{Ni}(\text{Cl})^+$, NiCl_2) sont extraits par la EHO. Ainsi, l'augmentation de la concentration de chlorure favorise l'extraction.

Cette différence majeure de comportement, comparé à l'ammoniaque et au nitrate,

peut être attribuée au caractère plus ou moins hydrophile du ligand présent en phase aqueuse sur le nickel(II). Les espèces NO_3^- et NH_3 étant beaucoup plus hydrophiles que les ions chlorure, elles vont avoir tendance, une fois complexées, à rester en phase aqueuse. Les complexes chlorés passeront beaucoup plus facilement en phase organique.

Une autre explication peut être formulée si l'on considère la structure du complexe extrait en phase organique. En effet, Inoue et coll. [25] ont déterminé que le complexe du cuivre extrait en milieu chlorhydrique ou bromhydrique par la 2-éthylhexanal oxime dans le toluène, avait la stœchiométrie $\text{CuCl}_2(\text{EHO})_2$. Cette espèce (Figure III-43) est considérée comme pouvant exister sous la forme solvatée suivante :

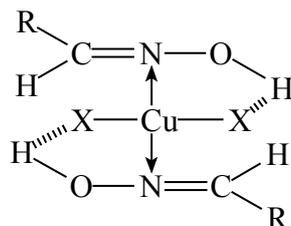


Figure III-43 : Structure du complexe cuivrique extrait en phase organique par la EHO dans le toluène ($X = \text{Cl}^-$ ou Br^-).

Ainsi, l'apport de deux atomes halogénés fortement électronégatifs favoriserait la solvataion du complexe cuivrique et stabiliserait ainsi le complexe en phase organique. Si on suppose l'existence d'un complexe identique avec le nickel(II), alors le même type de raisonnement permet d'expliquer pourquoi l'apport d'ions chlorure favorise l'extraction du nickel(II) par la EHO.

Une autre interprétation consiste à utiliser la théorie HASAB [65-68] des acides durs (mous) et bases dures (molles). Rappelons que cette dernière postule empiriquement que les complexes les plus stables sont ceux qui combinent des acides durs avec des bases dures, et des acides mous avec des bases molles.

Le nickel(II) et l'ion chlorure sont tous deux respectivement classés dans la catégorie des acides et des bases intermédiaires. Le complexe chloré du nickel est donc relativement stable, à tel point qu'il passe en phase organique tel quel. Cependant pour expliquer l'affinité de la EHO pour ce complexe, le concept de symbiose est particulièrement adapté. En effet, ce concept explique qu'un cation classé comme acide relativement dur (ou, en fait, qui se trouve à la frontière) est rendu plus mou par la coordination à un ligand mou (ou plus dur par coordination à un ligand dur) et il est alors plus facile d'ajouter d'autres ligands mous (ou durs). On peut donc penser que la complexation du nickel et du chlore forme un complexe acide relativement plus dur que le nickel seul, ce qui du point de vue de la classification HASAB, favorise la complexation avec la base dure EHO.

III. MECANISME D'EXTRACTION DU NICKEL PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET L'ACIDE DI(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIQUE DANS LE DODECANE

Nous avons dans la partie bibliographique, montré l'intérêt d'associer deux extractants de familles différentes. Il est généralement possible d'obtenir à la fois un synergisme thermodynamique et un phénomène de catalyse cinétique.

L'étude de l'extraction du nickel(II) par la EHO a mis au jour une cinétique lente. Les temps d'extraction sont proches de 4 heures et le pourcentage d'extraction est relativement faible en milieu acide (cas d'un milieu aqueux chlorure), voire nul (cas du milieu nitrate d'ammonium). L'apport en phase organique d'un nouvel extractant a donc pour but d'améliorer à la fois la cinétique et la thermodynamique de l'extraction du nickel(II).

Nous rappelons que notre choix d'un deuxième extractant relève à la fois des données bibliographiques mais aussi des propriétés physico-chimiques du composé.

Nous avons pu observer lors de l'extraction du nickel(II) par la EHO que la difficulté majeure d'un point de vue thermodynamique était la déprotonation de l'oxime. Cette constatation nous a donc orienté vers une famille d'extractants relativement acides. Nous espérons ainsi que l'extractant choisi permettra aussi bien la chélation du métal en milieu acide et que sa solvatation par l'oxime.

Pour ce qui est de la cinétique, un extractant aux propriétés tensio-actives notables semble indispensable si l'on souhaite accélérer l'échange à l'interface.

Ce raisonnement, éclairé à la lecture de la littérature, a permis d'orienter notre choix vers la famille des composés organophosphorés, notamment l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique, encore nommé D₂EHPA. Ce dernier est couramment utilisé et facile d'utilisation.

Afin de vérifier les performances du système EHO-D₂EHPA, nous avons entrepris, tout comme dans le cas du système EHO seul, une étude systématique de tous les paramètres chimiques et physico-chimiques susceptibles d'influer sur la cinétique et la thermodynamique de l'extraction.

Cependant, même si le D₂EHPA est un extractant relativement bien connu, il nous a semblé nécessaire d'étudier au préalable son comportement en solution (formation de multimères), seuls ou en mélange avec la EHO.

III.1. MESURE DES NOMBRES D'AGREGATION DU D₂EHPA ET DU MELANGE D₂EHPA - EHO DANS LE DODECANE.

Les auteurs utilisant le D₂EHPA dans des solvants non polaires, considèrent dans la plupart des cas, qu'il ne présente principalement sous la forme dimère (H₂A₂) [43, 49, 160]. Nous avons déterminé, par le biais de la mesure de tension de vapeur, en utilisant la mesure de tension de vapeur, quelles étaient les associations prédominant dans le pentane du

D₂EHPA seul ou en présence de EHO. Nous pourrions ensuite extrapoler ces résultats au cas du dodécane utilisé comme solvant.

Comme nous l'avons fait pour la mesure du nombre d'agrégation de la 2-éthylhexanal oxime dans le pentane, nous avons utilisé un osmomètre à tension de vapeur.

Le solvant utilisé est le pentane, dont on a déjà montré qu'il pouvait, dans notre cas, être assimilé au dodécane (figure III-10).

III.1.1. CAS DU D₂EHPA SEUL

Tout d'abord il est primordial de définir l'échelle des concentrations dans laquelle nous travaillons. En effet, plus la concentration en D₂EHPA est importante et plus les chances d'obtenir des associations sont importantes. L'échelle des concentrations s'étend jusqu'à des valeurs totales en monomère de 0,66 mol.L⁻¹. La température de travail est constante et égale à 24°C.

Dans un premier temps, nous avons, comme dans le cas de la EHO, calculé une masse molaire moyenne approchée des associations formées dans le pentane par le D₂EHPA.

III.1.1.1. CALCUL DE LA MASSE MOLAIRE MOYENNE DU D₂EHPA ASSOCIE

Dans le cas du D₂EHPA, l'étalonnage est effectué comme pour la EHO, avec la TOA (cette dernière ne forme aucune agrégation dans le pentane) :

$$Y = K_{\text{Etalonnage}} [\text{TOA}]$$

avec la concentration de la TOA exprimée en molalité. La constante d'étalonnage est égale à : $K_{\text{Etalonnage}} = 1200,3$.

En première approximation, nous supposons que la relation liant ΔR en fonction de la concentration du D₂EHPA, en g.kg⁻¹ est linéaire :

$$Y = K_{\text{D}_2\text{EHPA}} [\text{D}_2\text{EHPA}]$$

On obtient $K_{\text{D}_2\text{EHPA}} = 1,79$.

La masse moléculaire moyenne est obtenue grâce à l'équation ci-dessous :

$$\bar{M}(\text{g/Mol}) = \frac{K_{\text{Etalonnage}}}{K_{\text{D}_2\text{EHPA}}} = 670,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

Or, la masse molaire du monomère est de 322,4 g.mol⁻¹. On en (équation III-1) déduit donc que le nombre d'agrégation moyen est de $\bar{n} = 2,08$.

On rappelle toutefois que ce résultat ne donne qu'une approximation du nombre d'agrégation. Il provient d'une extrapolation consistant à considérer comme linéaire la fonction $(Y, [\text{D}_2\text{EHPA}])$. Or cela n'est pas tout à fait exact. La fonction $Y=f[\text{D}_2\text{EHPA}]$ n'est une linéaire que dans le cas où le D₂EHPA se comporte de manière idéale, à savoir qu'il ne forme pas d'agrégation en solution. Or cela n'est pas vrai.

De plus il s'agit d'un nombre d'agrégation moyen sur l'échelle de concentration considérée, alors qu'il est très probable que ce nombre d'agrégation évolue en fonction de la concentration. C'est pour cela que nous allons nous attacher à calculer les constantes de formation de toutes les associations présentes en solution.

III.1.1.2. CALCUL DES CONSTANTES DE FORMATION DES DIFFERENTES AGREGATIONS DU D₂EHPA

La concentration totale du D₂EHPA s'exprime comme suit :

$$C_{D_2EHPA} = c + \sum_{n=2}^{n=n_{max}} n \psi'_n c_n$$

où c est la concentration du monomère de D₂EHPA, et ψ'_n la constante de formation du multimère, c_n , à partir du monomère.

De même, la concentration totale du D₂EHPA considérée sous sa forme associée, s'exprime comme suit :

$$S_{D_2EHPA} = c + \sum_{n=2}^{n=n_{max}} \psi'_n c_n$$

La relation $\Delta R = k_0 S$ permet, grâce à une solution étalon (TOA), la calibration de l'osmomètre. Dans le cas de la TOA, on obtient la constante de calibration $k_0 = 1200,3$. On peut ainsi pour tout ΔR , connaître la valeur de S_{D_2EHPA} .

Le nombre moyen d'agrégation s'exprime ainsi :

$$\bar{n} = \frac{C_{D_2EHPA}}{S_{D_2EHPA}}$$

La figure III-44, présente le nombre d'agrégation moyen en fonction de la concentration totale de D₂EHPA.

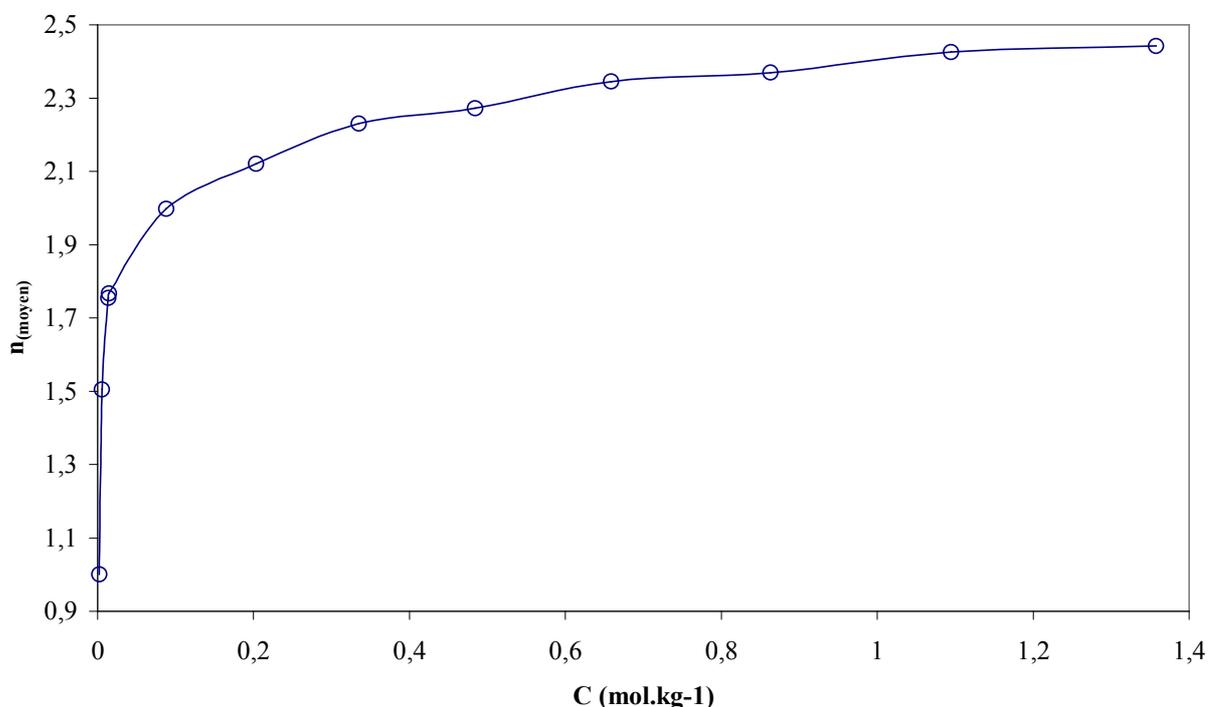


Figure III-44 : Nombre moyen (\bar{n}) d'agrégation de D₂EHPA en fonction de la concentration du D₂EHPA à 24°C.

On observe que, pour des concentrations suffisamment faibles, le nombre moyen d'agrégation est proche de la valeur 2. De plus et contrairement au cas de la EHO, dès les très

faibles concentrations de D₂EHPA, la valeur de \bar{n} est quasiment égale à 2. On comprend alors que l'on ait souvent considéré que le D₂EHPA formait uniquement des dimères dans les solvants non polaires [43, 49, 160].

Afin de déterminer quel type d'association il existe en solution, on intègre, comme expliqué dans le chapitre concernant la EHO, la relation suivante :

$$\bar{n} = \frac{\sum n \psi'_n c^n}{\sum \psi'_n c^n} = \frac{d \ln(S_{D_2EHPA})}{d \ln(c)}$$

On obtient ainsi pour chaque valeur de C_{D₂EHPA} et S_{D₂EHPA}, la valeur de c. Une analyse graphique et/ou numérique permet alors de déterminer le type d'association en fonction de la concentration de D₂EHPA, ainsi que la constante de formation associée.

La méthode graphique classique consistant à déterminer des domaines de prédominance n'est pas concluante. En effet, les points $\log\left(\frac{C_{D_2EHPA}}{c} - 1\right)$ représentés en fonction de $\log(c)$ ne permettent d'obtenir qu'une seule droite de pente 2,5 laissant juste supposer un mélange de monomère, dimère et trimère.

Nous préférons donc la méthode numérique consistant à modéliser à l'aide d'un polynôme du type $C=c+a_2.c^2+\dots+a_n.c^n$, les points expérimentaux (C_{D₂EHPA}, c), le degré du polynôme représentant le nombre d'agrégation maximal.

Les modèles testés sont les suivants : présence de monomère et dimère (1,2); monomère et trimère (1,3); monomère, dimère, trimère (1,2,3).

Tableau III-9 : Déviation de la fonction modélisée en fonction du modèle d'agrégation choisi.

		24°C
Modèle	U _{min}	
(1,2)	3,52.10 ⁻³	
(1,3)	1,25.10 ⁻³	
(1,2,3)	6,66.10 ⁻⁶	

Le tableau III-9 illustre clairement que le modèle le plus favorable correspond au cas où monomère, dimère et trimère coexistent.

On présente sur la figure III-45 le modèle impliquant en solution, des monomères, dimères et trimères, ainsi que les résultats expérimentaux.

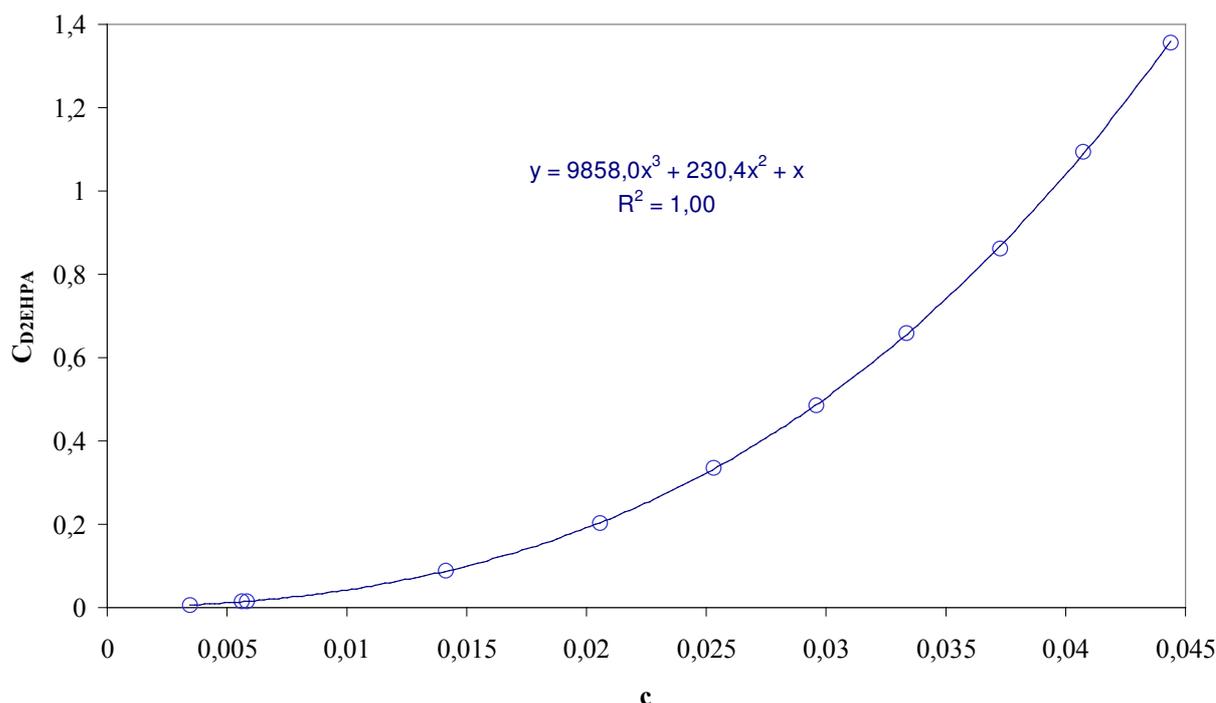


Figure III-45 : Concentration analytique du D₂EHPA en fonction de la concentration du monomère à 24°C. La ligne continue correspond à la fonction modélisée. Les ronds correspondent aux points expérimentaux.

Compte tenu du modèle déterminé, on obtient alors les constantes de dimérisation (ψ'_2) et trimérisation (ψ'_3) suivantes :

$$\psi'_2 = 115,2$$

$$\psi'_3 = 3286,0$$

L'équation générale obtenue par approche numérique, permettant de passer de la concentration totale C à la concentration en monomère c est finalement :

$$C = c + 230,38 c^2 + 9858,03 c^3 \quad (\text{III- 19})$$

III.1.2. CAS DU MELANGE D₂EHPA-EHO

Le cas d'un mélange de deux espèces distinctes, en l'occurrence une oxime et un acide organophosphoré, suppose la possibilité, en plus des agrégats déjà mis au jour précédemment, d'agrégats mixtes.

Le problème posé est particulièrement complexe. Du fait de la possibilité de présence d'espèces mixtes, la concentration analytique totale de la EHO (B) et du D₂EHPA (C) s'expriment en fonction de deux variables b et c, où b est la concentration du monomère de EHO et c la concentration du monomère de D₂EHPA :

$$B = b + 2 \psi_2^{\text{EHO}} b^2 + 3 \psi_3^{\text{EHO}} b^3 + \sum n \psi_{np} b^n c^p$$

$$C = c + 2 \psi_2^{D_2EHPA} c^2 + 3 \psi_3^{D_2EHPA} c^3 + \sum p \psi_{np} b^n c^p$$

On comprend alors la difficulté de modéliser ce type de fonction à deux variables. Cependant, certains logiciels permettent la modélisation tridimensionnelle. C'est le cas entre autres de Sigmaplot[®]. Ce type de modélisation n'est, toutefois pas aisé et il est préférable avant tout, de vérifier si oui ou non des espèces mixtes sont susceptibles d'exister en solution.

Supposons a priori qu'aucune espèce mixte n'existe en solution. Les deux expressions précédentes se simplifient et B et C ne s'expriment plus qu'en fonction d'une unique variable, respectivement b et c.

Nous avons accès aux valeurs de b et c pour les concentration respective de B et C. En effet, les relations (III-10) et (III-19) permettent d'atteindre b à partir de B ainsi que c à partir de C.

L'expression de S correspondant à la concentration totale des espèces devient alors :

$$S = b + \psi_2^{EHO} b^2 + \psi_3^{EHO} b^3 + c + \psi_2^{D_2EHPA} c^2 + \psi_3^{D_2EHPA} c \quad (III- 20)$$

Or les valeurs de ψ_2^{EHO} , ψ_3^{EHO} , $\psi_2^{D_2EHPA}$, $\psi_3^{D_2EHPA}$ sont connues. Il est alors possible de comparer les valeurs de S expérimentales ($S_{\text{expérimental}}$) déterminées par VPO à partir du mélange EHO-D₂EHPA, et les valeurs de S modélisées ($S_{\text{modèle}}$) en supposant l'absence d'espèces mixtes.

Pour tout couple (B,C), les valeurs expérimentales de S sont obtenues après étalonnage de l'osmomètre ($\Delta R = k_o S$). On obtient ainsi une valeur de ΔR qui permet d'atteindre celle de $S_{\text{expérimental}}$.

Si pour ce même couple (B,C) on considère l'absence de toute espèce mixte, alors la valeur modélisée de S peut être calculée à partir de la relation (III-20).

Pour chaque couple (B,C) nous avons donc deux valeurs de S : une valeur expérimentale et une valeur modélisée. Si l'hypothèse de départ est exacte (absence d'espèce mixte), alors la valeur de $S_{\text{modèle}}$ doit être confondue avec à la valeur de $S_{\text{expérimental}}$.

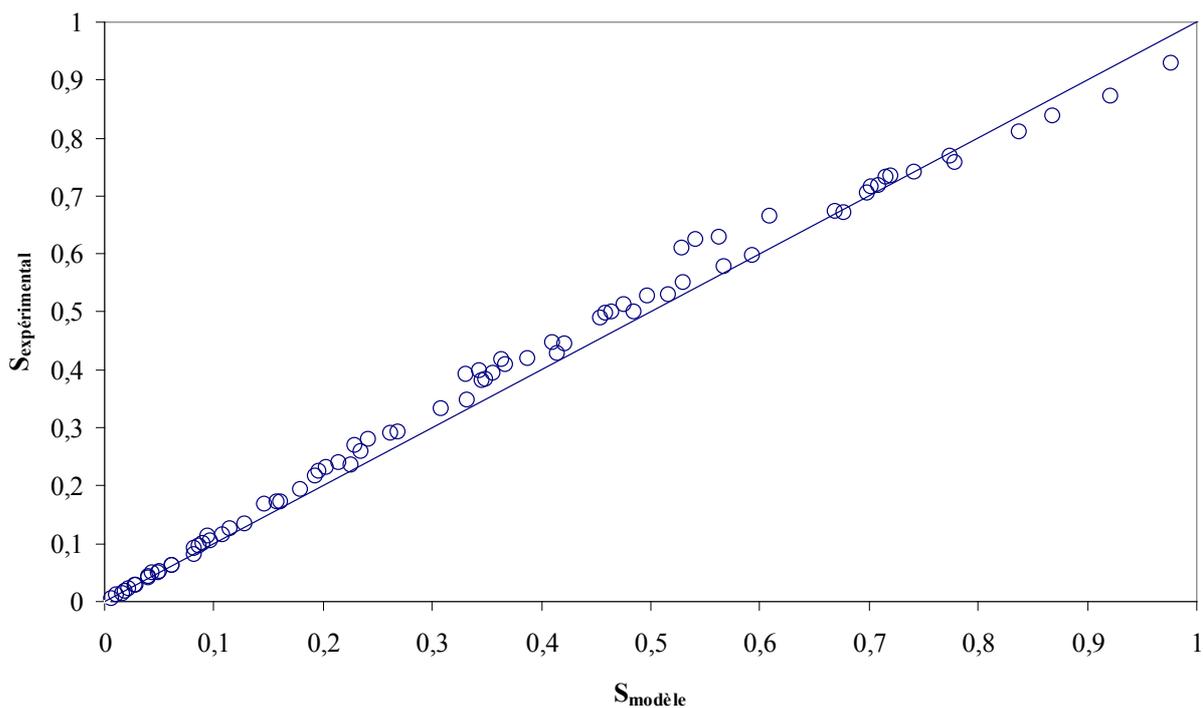


Figure III-46 : Comparaison des valeurs expérimentales et modélisées de S , $S_{\text{exp}}=f(S_{\text{mod}})$.

La figure III-46 représente sur un même graphe les valeurs de $S_{\text{expérimental}}$ en fonction de $S_{\text{modèle}}$. On peut observer que les points de ce graphe se situent quasiment toutes sur la diagonale, représentant le lieu géométrique pour lequel on a exactement $S_{\text{expérimental}}=S_{\text{modèle}}$. Cela signifie que le modèle utilisé pour calculer $S_{\text{modèle}}$ semble cohérent.

En conclusion, on peut affirmer que l'hypothèse de départ était justifiée et qu'il n'existe pas ou très peu d'espèces mixtes dans le pentane.

Comme nous l'avons montré précédemment, les résultats de l'extraction du nickel(II) par le D_2EHPA et la EHO dans le pentane peuvent être assimilés à ceux obtenus dans le dodécane. Pour l'échelle de concentration considérée, on admettra donc, dans la suite de ce travail, que le mélange de EHO et D_2EHPA ne forme pas d'espèces mixtes dans le dodécane.

III.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE

Nous avons vu dans le cas de la EHO utilisée seule, que le choix du sel de fond était de première importance, puisque susceptible d'intervenir dans la réaction globale d'extraction [128]. Il est alors important d'étudier l'influence de ces mêmes sels de fond lors de l'extraction du nickel(II) par le mélange EHO-D₂EHPA.

A la lumière des résultats obtenus, nous déterminerons alors le mécanisme d'extraction de ce métal par le mélange considéré.

Cette partie à par ailleurs fait l'objet d'une proposition de publication [170].

III.2.1. INFLUENCE DU SEL DE FOND

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreux sels de fond sont utilisés lors de l'extraction du nickel. Cependant, même si tous les auteurs utilisant l'association oxime et acide organophosphoré se placent en excès de sel de fond, quasiment aucun n'implique ce dernier dans le mécanisme d'extraction. Ainsi, Preston[61], en présence d'oxime EHO et de D₂EHPA, utilise 1,0 mol.L⁻¹ de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) pour 0,1 mol.L⁻¹ de nickel(II), cobalt(II), fer(II), manganèse(II), 0,33 mol.L⁻¹ de sulfate de sodium (NaHSO₄) pour 0,1 mol.L⁻¹ de cuivre(II), chrome(II), vanadium(II), vanadium(III) et 1,0 mol.L⁻¹ de chlorure d'ammonium (NH₄Cl) pour 0,1 mol.L⁻¹ d'étain(II). Il se place également en milieu 1,0 mol.L⁻¹ de nitrate de sodium pour l'extraction de 0,05 mol.L⁻¹ de nickel(II) et de cobalt(II) en présence d'oxime non chélatante et d'acides carboxyliques [22].

Afin d'étudier l'influence du sel de fond, nous nous sommes placés dans les conditions nominales suivantes :

Phase aqueuse

pH proche de 1,2

Milieu chlorure :

[NH₄Cl] = 1 mol.L⁻¹

[NiCl₂.6H₂O] = 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹

Milieu nitrate

[NH₄NO₃] = 1 mol.L⁻¹

[Ni(NO₃)₂.6H₂O] = 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹

Phase organique

Diluant : dodécane

[EHO] = 0,28 mol.L⁻¹

[D₂EHPA] = 0,12 mol.L⁻¹

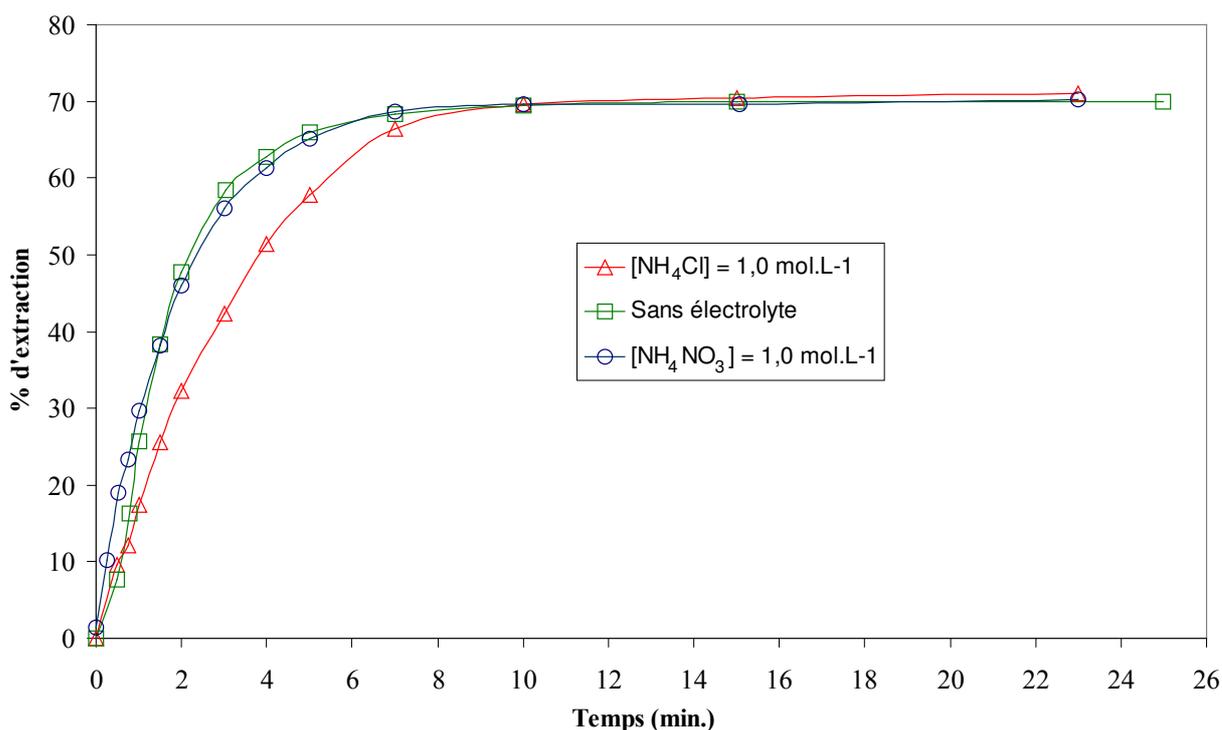


Figure III-47 : Comparaison de l'extraction du nickel(II) par le mélange EHO et D₂EHPA en fonction du milieu aqueux considéré. $[\text{EHO}] = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,2$.

La figure III-47 permet d'illustrer la non-influence des différents électrolytes testés sur l'extraction du nickel dans le dodécane. En effet, quel que soit le sel de fond (NH_4^+ , Cl^- , NO_3^-) et même sans sel de fond, on n'observe aucune différence lors de l'extraction, tant du point de vue du pourcentage d'extraction qu'au niveau de la cinétique.

Le coefficient de distribution D du nickel(II) en milieu acide est indépendant de la concentration du nitrate d'ammonium et de chlorure de sodium (figure III-48). En effet, quel que soit la concentration de ces deux sels, aucune variation du coefficient de distribution n'est observée.

Au vu de ces résultats, il est possible d'affirmer qu'aucun de ces sels n'intervient dans la réaction d'extraction.

Le complexe extrait sera donc composé uniquement du ou des extractants et éventuellement d'une ou plusieurs molécules d'eau.

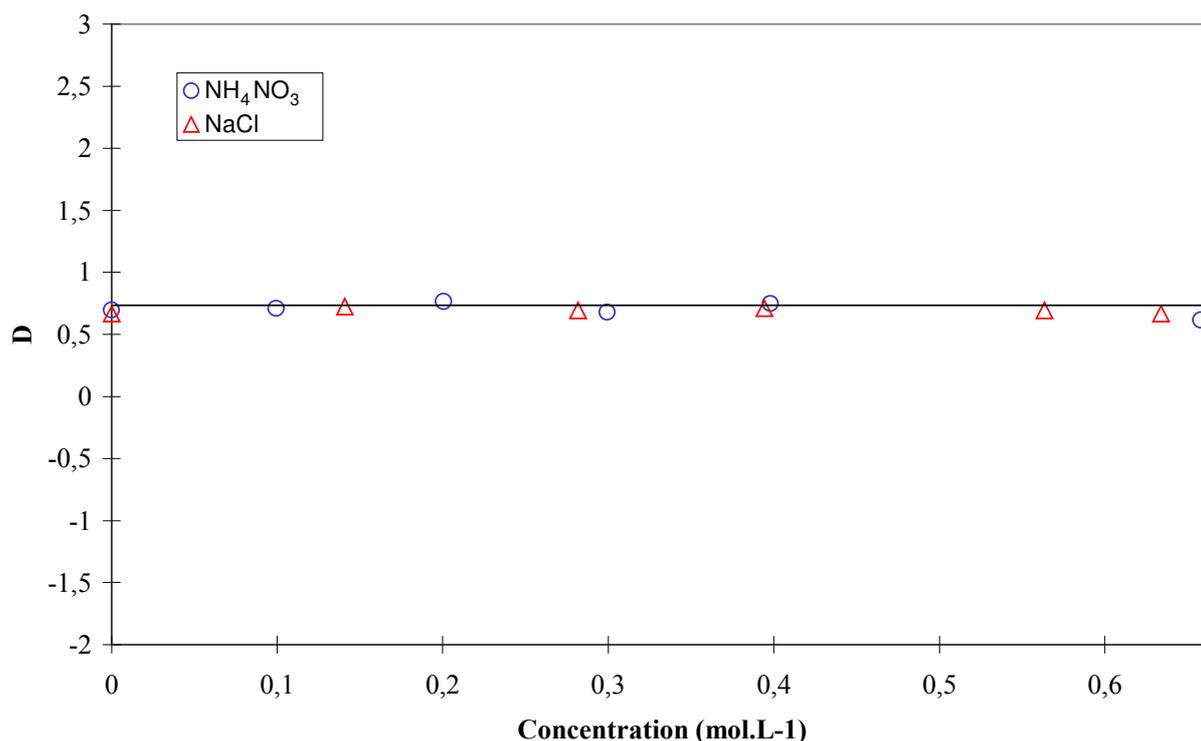


Figure III-48 : Influence de la concentration du nitrate d'ammonium sur le coefficient de distribution D. [EHO]=0,67 mol.L⁻¹, [D₂EHPA]=0,138 mol.L⁻¹, [Ni(NO₃)₂.6H₂O]=5,0.10⁻³ mol.L⁻¹, pH=1,1.

Une explication à ce phénomène consiste à prendre en considération la valeur du pKa du couple NH₄⁺_(aq)/NH₃ et celle du pH d'extraction. En effet, l'extraction s'effectue à un pH proches de 1,2. Or, le pKa de l'ammoniaque est égale à 9,2. Il n'y a donc quasiment pas d'espèce NH₃ en solution. En conséquence, le métal à extraire n'est pas complexé par l'ammoniaque (Ni(NH₃)_n²⁺) et le pourcentage d'extraction n'en est pas affecté.

Par la suite, on considérera qu'à pH faible, le mécanisme d'extraction du nickel(II) ne fait pas intervenir l'électrolyte, c'est-à-dire qu'aucun des ligands NH₃, Cl⁻ ou NO₃⁻ n'intervient dans la stœchiométrie du complexe extrait. Pour cette raison, nous étudierons le mécanisme d'extraction du nickel(II) par le mélange EHO – D₂EHPA uniquement dans un seul de ces électrolytes, à savoir en milieu nitrate d'ammonium.

III.2.2. MISE EN EQUATION

L'extraction des métaux divalents et en particulier du nickel(II) par un acide organophosphoré, le D₂EHPA (noté HA), en présence d'une aldoxime, la 2-éthylhexanal oxime (noté HOx), peut être représentée de la façon la plus générale par l'équation suivante :



Le complexe du nickel en phase organique n'est pas explicité plus clairement car on ne peut, a priori, déterminer si les protons proviennent de l'oxime ou de l'acide organophosphoré.

La constante de réaction peut s'écrire comme suit :

$$k_o = \frac{a_{H^+}^{2n} \cdot a_{Ni}^-}{a_{Ni^{2+}}^n \cdot a_{HOx}^p \cdot a_{HA}^z}$$

Pour définir les activités, on choisit l'échelle des molarités, définie par rapport à la concentration $C_0=1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'expression de la constante de réaction s'écrit alors :

$$k_o = \frac{[H^+]^{2n} \cdot [Ni^-]}{[Ni^{2+}]^n \cdot [HOx]^p \cdot [HA]^z} \frac{\gamma_{H^+}^{2n} \cdot \gamma_{Ni^-}}{\gamma_{Ni^{2+}}^n \cdot \gamma_{HOx}^p \cdot \gamma_{HA}^z}$$

Lorsque la force ionique est constante ou varie peu, on peut considérer que le rapport des coefficients d'activité est constant et on définit une constante apparente, sans unité, k :

$$k = \frac{[H^+]^{2n} \cdot [Ni^-] \alpha_{Ni}^n}{[HOx]^p \cdot [HA]^z \cdot [Ni]^n}$$

avec : $[Ni] = [Ni^{2+}] \alpha_{Ni}$ où α_{Ni} est uniquement fonction de la concentration du nitrate d'ammonium, c'est-à-dire de NH_3 et NO_3^- .

Le coefficient de distribution s'écrit :

$$D = \frac{[Ni^-]}{[Ni]}$$

En tenant compte de l'équation ci-dessus, k peut s'écrire :

$$k = D \frac{[H^+]^{2n} \cdot \alpha_{Ni}^n}{[HOx]^p \cdot [HA]^z \cdot [Ni]^{n-1}} \quad (\text{III- 22})$$

Le passage au logarithme permet d'obtenir l'expression de D suivante :

$$\log(D) = \log(K) + p \log[HOx] + z \log[HA] + n \text{ pH} + (n - 1) \log[Ni] - n \log(\alpha_{Ni}) \quad (\text{III- 23})$$

A partir de cette relation, nous pouvons étudier l'influence des différents paramètres chimiques et en déduire les coefficients stœchiométriques de la réaction (III-27). Les facteurs susceptibles d'influencer l'extraction sont les concentrations du nickel(II), de la EHO, du D_2EHPA ainsi que le pH.

III.2.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU NICKEL(II)

La concentration du nickel(II) est faible par rapport à la concentration du nitrate d'ammonium ($0,20 \text{ mol.L}^{-1}$). On peut alors considérer que la force ionique est constante, et ainsi poser que le coefficient de complexation α_{Ni} est constant.

Hormis la concentration du nickel(II) en phases aqueuse et organique, tous les autres paramètres sont gardés constants, on peut alors écrire l'équation (III-29) comme suit :

$$\log D = (n - 1) \log[\text{Ni}] + \text{Cte}$$

La relation reliant le log du coefficient de distribution au logarithme de la concentration du nickel(II) en phase aqueuse est illustrée sur la figure III-49. La valeur relativement basse du pH (pH=1,04), permet de s'affranchir des problèmes liés à l'ajustement de ce dernier. En effet, pour des solutions très acides, la concentration de protons libérés est négligeable devant la concentration initiale de l'acide.

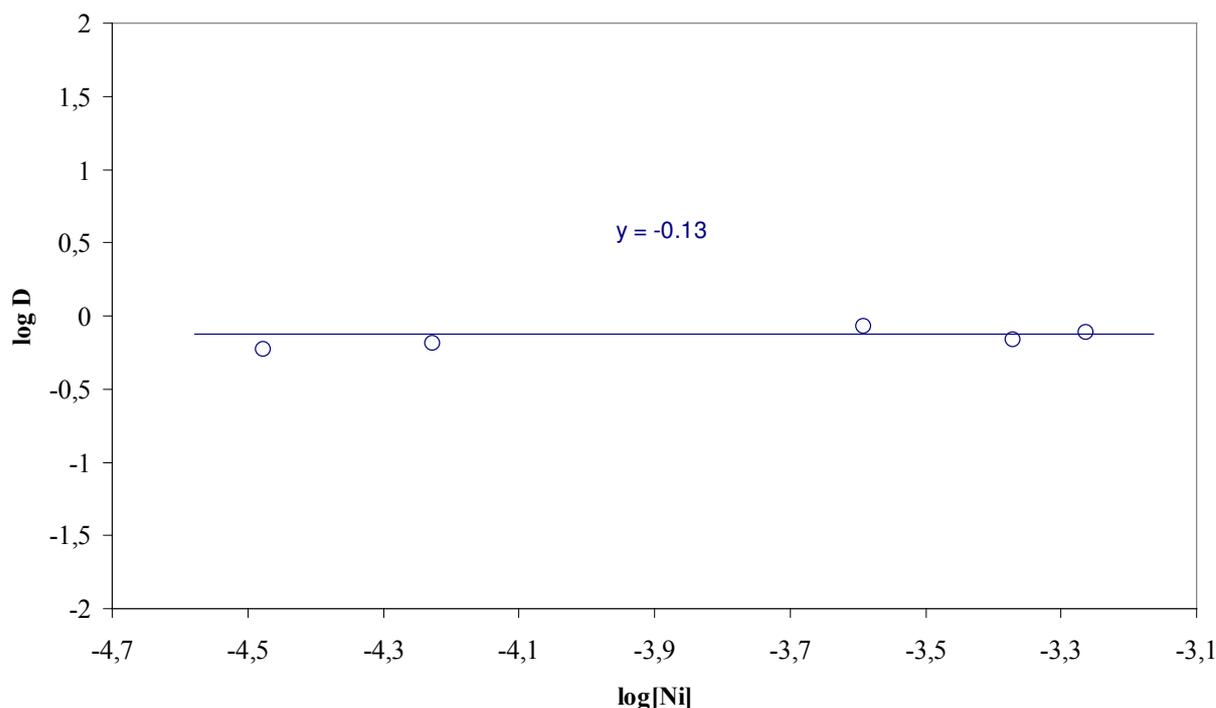


Figure III-49 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait dans un milieu nitrate d'ammonium : Influence de la concentration du métal. $[\text{EHO}] = 0,507 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,150 \text{ mol.L}^{-1}$, pH=1,04.

On note que l'on obtient une droite de pente nulle. Ceci signifie que le coefficient de distribution est indépendant de la concentration du métal. Donc :

$$n = 1$$

Un seul atome de nickel est donc impliqué dans le mécanisme thermodynamique de l'extraction du nickel(II) par le mélange EHO et D₂EHPA. Le complexe extrait est un complexe mononucléaire.

III.2.4. INFLUENCE DU pH

Comparée à l'extraction par la 2-éthylhexanal oxime seule, l'extraction du nickel en présence de D₂EHPA et de EHO en présence de nitrate d'ammonium, est plus performante en milieu acide. En effet, la figure III-50 représentant le pourcentage d'extraction en fonction du pH montre que le nickel est extrait y compris à des pH très faibles.

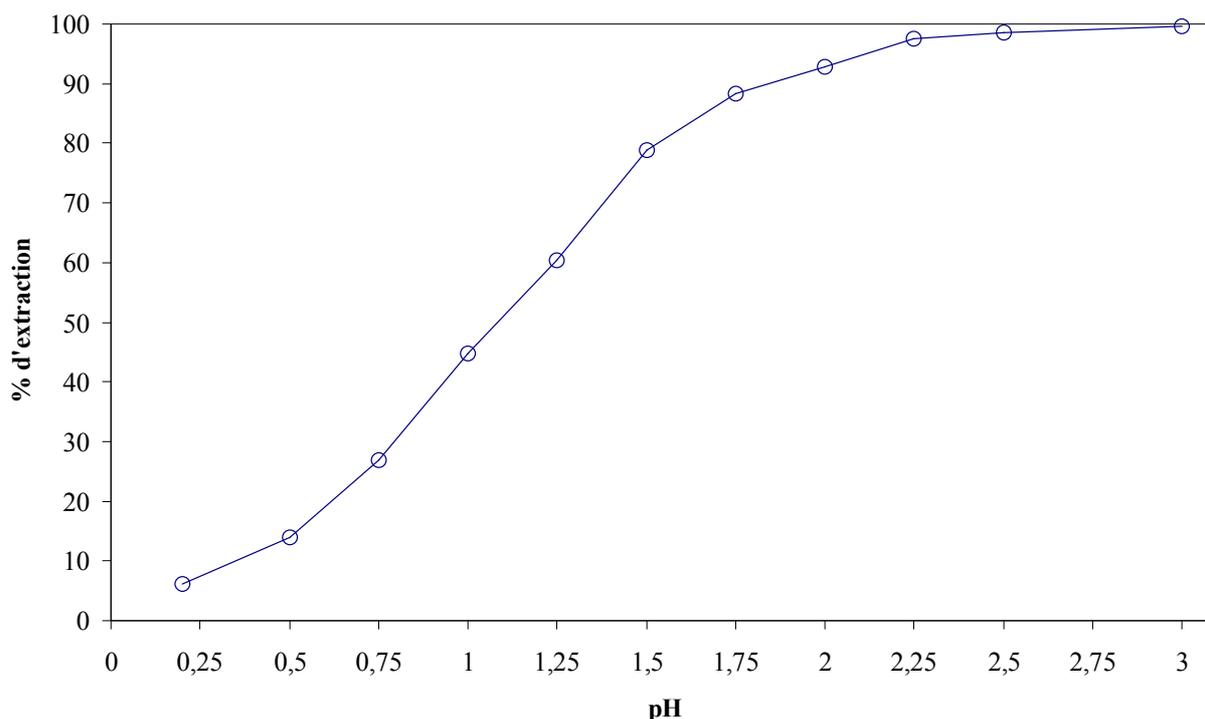


Figure III-50 : Influence du pH sur l'extraction du nickel(II) par le mélange de EHO et D₂EHPA. [EHO] = 0,25 mol.L⁻¹, [D₂EHPA]=0,25 mol.L⁻¹, [Ni(NO₃)₂.6H₂O]=2,5.10⁻³ mol.L⁻¹, T=24°C.

De plus, ce synergisme thermodynamique s'accompagne d'un "synergisme cinétique" (phénomène de catalyse). En effet, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre en bêcher fortement agité, passe de près de 4 heures en présence de la EHO seule en milieu nitrate d'ammonium, à moins de 10 minutes lorsqu'on ajoute le D₂EHPA.

Les concentrations de l'acide organophosphoré D₂EHPA et de l'oxime ont été gardées constantes, lorsque l'on a fait varier le pH. De même, la force ionique est gardée constante donc α_{Ni} est une constante. En conséquence et compte tenu de l'équation III-23, on peut écrire :

$$\log(D) = n \text{ pH} + \text{Cte}$$

La variation de logD en fonction du pH, représentée figure III-51 permet alors de déterminer le nombre de protons intervenant lors de l'extraction du nickel(II) en milieu nitrate d'ammonium.

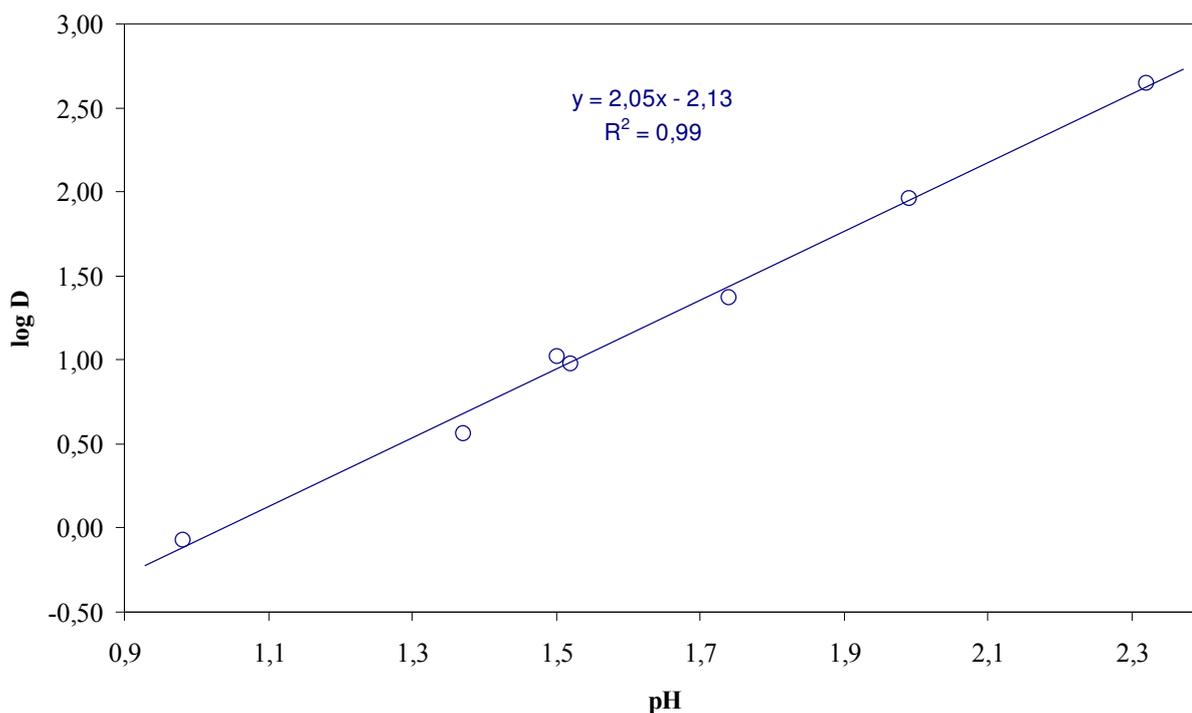


Figure III-51 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait en milieu nitrate d'ammonium : Influence du pH sur le coefficient de distribution D. $[EHO] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $[D_2EHPA] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 24^\circ\text{C}$.

On observe que les points expérimentaux sont pratiquement alignés sur une droite de pente $2,05 \pm 0,08$. La loi de Student, si l'on adopte un risque de première espèce $\alpha = 0,05$, nous permet d'assimiler n à 2.

Donc :

$$n = 1$$

Deux protons sont donc échangés lors de l'extraction du nickel(II). Cependant, un problème subsiste : rien ne nous permet de déterminer la provenance des protons (EHO ou D_2EHPA). Trois possibilités peuvent être envisagées :

- les deux protons proviennent du D_2EHPA
- les deux protons proviennent de la EHO
- un proton provient du D_2EHPA et l'autre de la EHO

III.2.5. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA EHO

Afin de déterminer le nombre de molécules de EHO mises en jeu dans le mécanisme d'extraction du nickel par le mélange EHO- D_2EHPA , nous avons étudié la variation de $\log(D)$ en fonction du logarithme de la concentration de l'oxime EHO (figure III-52) pour une concentration de D_2EHPA constante et un pH égal à 1,30.

La résolution de l'équation III-10, déterminée précédemment, permet, pour chaque concentration en oxime, de calculer la concentration de la EHO monomère correspondante.

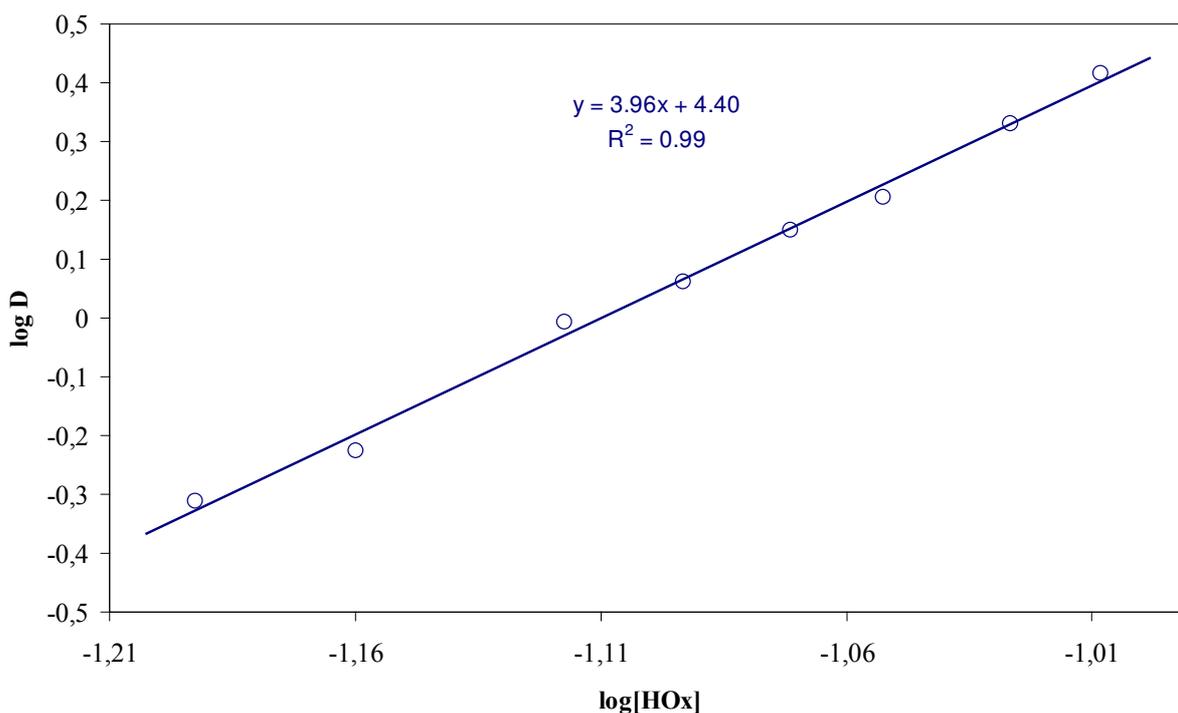


Figure III-52 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait en milieu nitrate d'ammonium : Influence de la concentration de EHO sur le coefficient de distribution D. pH=1,3, $[D_2EHPA]=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T=24^\circ\text{C}$.

L'équation (III-23) permet d'écrire :

$$\log(D) = p \log[\overline{HOx}] + Cte_2$$

Lorsqu'on porte $\log(D)$ en fonction de $\log[\overline{HOx}]$, on observe (Figure III-52) que les points expérimentaux sont pratiquement alignés sur une droite de pente $3,96 \pm 0,21$. Si l'on adopte un risque de première espèce $\alpha=0,05$, la loi de Student nous permet d'assimiler p à 4.

Ainsi, le complexe extrait du nickel(II) contient 4 monomères de 2-éthylhexanal oxime.

III.2.6. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU D_2EHPA

Comme dans le cas précédent, on se place à un pH proche de 1,3 tout en gardant la concentration de l'oxime EHO constante, et on fait varier la concentration de l'acide organophosphoré D_2EHPA .

L'équation (III-23) permet d'écrire :

$$\log(D) = z \log[\overline{AH}] + Cte$$

On porte en abscisse la concentration de D_2EHPA sous forme monomère, calculée comme dans le cas de la EHO. On peut ainsi déterminer le nombre de monomères de

D₂EHPA mis en jeu dans le complexe extrait.

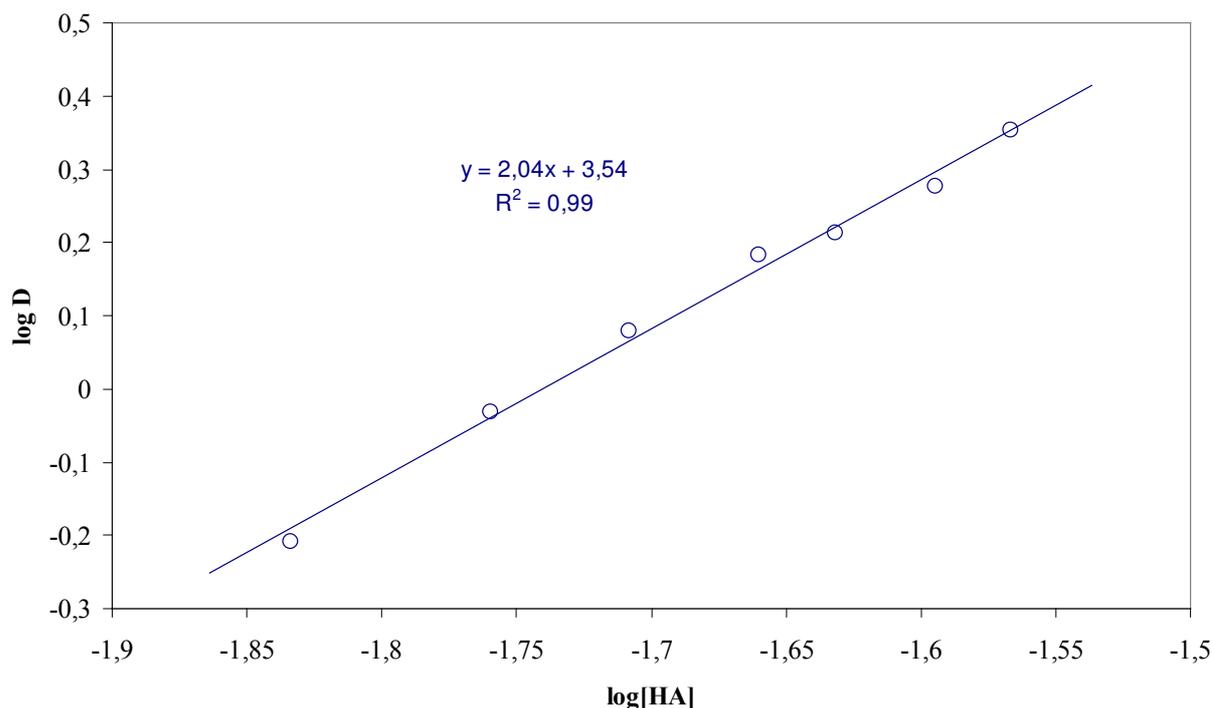


Figure III-53 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait en milieu nitrate d'ammonium : Influence de la concentration en D₂EHPA sur le coefficient de distribution D. pH=1,23, [EHO]=0,25 mol.L⁻¹, [Ni(NO₃)₂.6H₂O]=5.10⁻⁴ mol.L⁻¹, T=24°C.

Lorsqu'on porte en ordonnée $\log(D)$ et en abscisse $\log[\overline{AH}]$ (figure III-53), on observe là encore que les points expérimentaux s'alignent sur une droite, de pente $2,04 \pm 0,12$. Si adopte un risque de première espèce $\alpha=0,05$, la loi de Student nous permet d'assimiler z à 2.

Deux monomères de D₂EHPA sont donc impliqués dans le mécanisme d'extraction du nickel par le mélange d'extractants : EHO et D₂EHPA.

Remarque : La figure III-53 représente la relation liant le coefficient de distribution de l'extraction à la concentration du D₂EHPA sous forme monomère. Or, en ce qui concerne le D₂EHPA, les auteurs portent généralement en abscisse la concentration de D₂EHPA total, dite analytique, et considèrent que le D₂EHPA se comporte uniquement comme un dimère, ce qui, comme nous l'avons montré, n'est pas exact. Dans ce cas, il convient alors, afin d'obtenir le nombre de monomères du D₂EHPA participant à l'extraction, de multiplier la valeur de la pente ainsi obtenue (nombre de dimères participant à l'extraction) par un facteur 2.

A titre de comparaison, nous avons également réalisé cette interprétation et nous avons obtenu une pente de $0,92 \pm 0,15$, ce qui une fois multipliée par 2 conduit approximativement à la valeur précédente en ne considérant pas le D₂EHPA uniquement sous forme dimère.

Cette apparente identité des méthodes d'analyse s'explique par les faibles concentrations de l'extractant (D₂EHPA) utilisé. En effet, nous avons déjà montré que pour des concentrations inférieures à 0,4 mol.kg⁻¹, le nombre moyen pondéré d'agrégation était environ de 2; ce qui ne signifie toutefois pas que le D₂EHPA se comporte uniquement comme un dimère. En effet, il est beaucoup probable qu'il existe un mélange de monomère, dimère et trimère dont la moyenne d'agrégation pondérés est voisine de 2.

III.2.7. CONCLUSION

Le bilan de toutes les expériences réalisées ici nous permet de calculer une valeur moyenne de la constante apparente de la réaction d'extraction :

$$K = (3.2 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ (kg/mol)}^6$$

Nous venons de montrer que l'extraction du nickel(II) par le mélange de EHO et D₂EHPA implique 4 monomères de EHO et 2 monomères de D₂EHPA. Une étude complémentaire, appelée « méthode isomoléculaire » va permettre de confirmer ces résultats.

III.2.8. METHODE ISOMOLECULAIRE

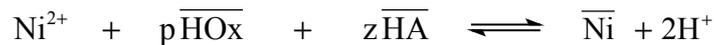
Afin de confirmer la stœchiométrie déterminée précédemment, ainsi que le rapport moléculaire $\frac{[\overline{\text{HOx}}]}{[\overline{\text{HA}}]} = 2$, nous avons mis en œuvre la méthode dite "isomoléculaire", qui consiste à faire varier en pourcentage le rapport des concentrations :

$$\frac{[\overline{\text{D}_2\text{EHPA}}]_{\text{totale}}}{[\overline{\text{D}_2\text{EHPA}}]_{\text{totale}} + [\overline{\text{EHO}}]_{\text{totale}}}$$

tout en gardant constante la somme : $[\overline{\text{EHO}}]_{\text{totale}} + [\overline{\text{D}_2\text{EHPA}}]_{\text{totale}}$.

III.2.9. THEORIE

Si on considère que l'extraction s'effectue suivant la réaction :



La constante apparente de la réaction s'écrit alors :

$$K = D \frac{[\text{H}^+]^2}{b^p \cdot c^z}$$

avec b et c les concentrations respectives en monomère de EHO et D₂EHPA.

Le coefficient de distribution s'écrit alors sous la forme :

$$D = K \frac{b^p \cdot c^z}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{III-24})$$

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents relatifs à la détermination des agrégations de l'acide organophosphoré D₂EHPA et de la 2-éthylhexanal oxime, on peut

écrire que les expressions de la concentration totale de ces deux espèce comme suit :

$$[\overline{\text{EHO}}] = b + 2\psi_{\text{E2}} \cdot b^2 + 3\psi_{\text{E3}} \cdot b^3 = (1-X) C_{\text{totale}} \quad (\text{III-25})$$

$$[\overline{\text{D}_2\text{EHPA}}] = c + 2\psi_{\text{D2}} \cdot c^2 + 3\psi_{\text{D3}} \cdot c^3 = X C_{\text{totale}} \quad (\text{III-26})$$

Les valeurs de ψ_{E2} , ψ_{E3} , ψ_{D2} et ψ_{D3} sont connues. S_0 est la concentration totale de D_2EHPA et EHO et X la fraction molaire définies comme suit :

$$X = \frac{[\overline{\text{D}_2\text{EHPA}}]}{[\overline{\text{EHO}}] + [\overline{\text{D}_2\text{EHPA}}]} \quad (\text{III-27})$$

$$C_{\text{totale}} = [\overline{\text{EHO}}] + [\overline{\text{D}_2\text{EHPA}}] \quad (\text{III-28})$$

Remarque : Les extractants sont en large excès par rapport à la concentration du métal considéré.

Les expressions (III-25) et (III-26) sont alors dérivée par rapport à X :

$$\frac{db}{dX} [1 + 4\psi_{\text{E2}} \cdot b + 9\psi_{\text{E3}} \cdot b^2] = -C_{\text{totale}} \quad (\text{III-29})$$

$$\frac{dc}{dX} [1 + 4\psi_{\text{D2}} \cdot c + 9\psi_{\text{D3}} \cdot c^2] = C_{\text{totale}} \quad (\text{III-30})$$

Dans le cas d'un synergisme thermodynamique la fonction $D = f(X)$ doit présenter un maximum pour X_{max} défini par $\frac{dD}{dX} = 0$:

$$\left\langle \frac{dD}{dX} \right\rangle_{X=X_{\text{max}}} = \frac{K}{[\text{H}^+]^2 \cdot \alpha_{\text{Ni}}} \left[p \cdot b^{p-1} \cdot c^z \frac{db}{dX} + q \cdot b^p \cdot c^{z-1} \frac{dc}{dX} \right]_{X=X_{\text{max}}} = 0$$

Après simplification de cette expression, on peut écrire :

$$p \cdot c \frac{db}{dX} + z \cdot b \frac{dc}{dX} = 0$$

Ce qui, compte tenu des équations (III-29) et (III-30), permet d'écrire :

$$\frac{p}{z} = \frac{b}{c} \cdot \frac{1 + 4\psi_{\text{E2}} \cdot b + 9\psi_{\text{E3}} \cdot b^2}{1 + 4\psi_{\text{D2}} \cdot c + 9\psi_{\text{D3}} \cdot c^2} \quad (\text{III-31})$$

III.2.10. RESULTATS EXPERIMENTAUX

A partir de la figure III-54, représentant la variation de D en fonction de X , on lit la valeur maximum de D_{\max} , ainsi que la valeur de X_{\max} .

$$X_{\max} = 0,33$$

$$D_{\max} = 2,45$$

Des équation (III-27) et (III-28) on peut déduire les concentration totale de EHO et D_2 EHPA. Les équations (III-10) et (III-19) permettent alors d'atteindre les valeurs de b et c :

$$b_{\max} = 0.0820 \text{ mol.kg}^{-1}$$

$$c_{\max} = 0.0184 \text{ mol.kg}^{-1}$$

On obtient alors un rapport p/z de : $\frac{p}{z} = 2,0$

La méthode des pentes a montré que l'on pouvait s'attendre à obtenir les valeurs $z = \frac{p}{2} = 2$ et

$p = 4$, ce qui donne bien un rapport $\frac{p}{z}$ égal à 2.

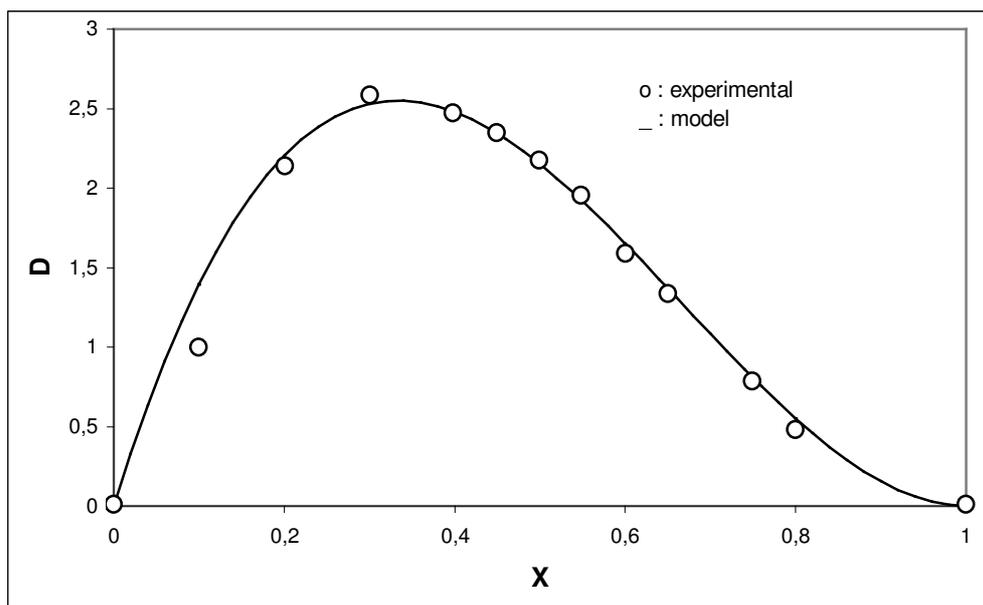


Figure III-54 : Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait en milieu nitrate d'ammonium : Influence de la concentration du D_2 EHPA sur le coefficient de distribution D . $\text{pH}=1,20$, $[\text{EHO}]+[\text{D}_2\text{EHPA}]=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $T=24^\circ\text{C}$.

III.2.10.1. MODELISATION

L'équation (III-24) permet de modéliser l'expression de D en fonction de X . En effet, comme nous venons de le montrer, pour chaque valeur de X il est possible de calculer les concentrations totales de EHO et D_2 EHPA. Les équations (III-25) et (III-26) permettent alors

d'exprimer b et c en fonction de X :

$$c = f_1(X)$$

$$b = f_2(X)$$

On a alors, à partir de l'équation (III-24) une expression du type $D=f(X)$. Le logiciel de modélisation Sigmaplot® permet, à partir des points expérimentaux (D, X) de choisir le modèle le plus proche de l'expérience.

Le modèle le plus probable est obtenu pour les valeurs de p et z égale à :

$$p = 4$$

$$z = 2$$

Ce modèle est porté sur la même figure que les points expérimentaux (figure III-54). On observe qu'il est en adéquation avec les points expérimentaux.

L Le modèle déterminé à l'aide du logiciel Sigmaplot® permet de calculer la constante apparente de la réaction d'extraction du nickel par le mélange, EHO et D₂EHPA :

$$K_{\text{modèle}} = (3.6 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ (kg/mol)}^6$$

III.2.11. CONCLUSION

Nous avons confirmé que deux molécules de dimère d'oxime et une molécule de dimère d'acide organophosphoré étaient impliquées dans le complexe du nickel(II) extrait en milieu nitrate d'ammonium, soient 4 monomères de 2-éthylhexanal oxime pour 2 monomères d'acide organophosphoré.

III.2.12. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La relation (III-22) et la loi de Van't Hoff permettent d'écrire la relation suivante :

$$\text{Ln} \left(\frac{D \cdot [\text{H}^+]^n \cdot \alpha_{\text{Ni}}}{[\text{HOx}]^p \cdot [\text{HA}]^k} \right) = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \text{Cte}$$

Tous les paramètres, hormis la température, sont constants. L'équation ci-dessus s'écrit alors :

$$\text{Ln}(D) = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \text{Cte}_2$$

Cette fonction est représentée par une droite (Figure III-55), dont la pente est l'enthalpie ΔH^0 de la réaction en présence des deux extractants.

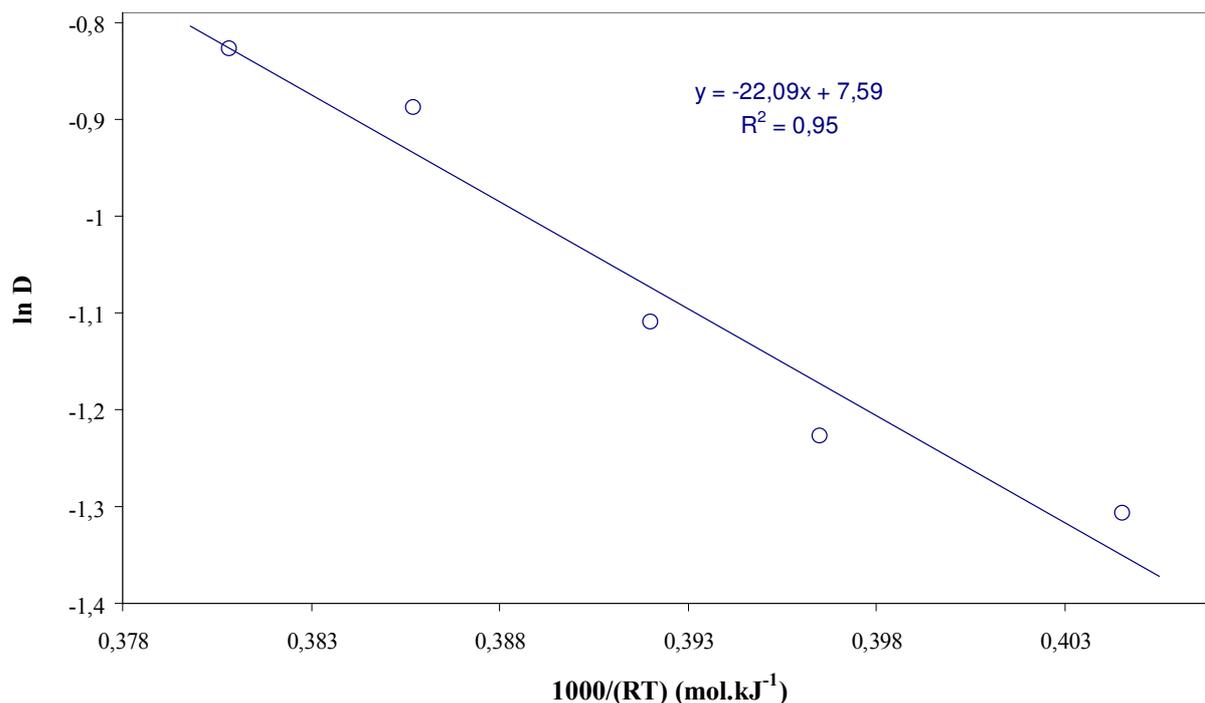


Figure III-55 : Détermination de l'enthalpie de réaction. Influence de la température. pH=1,0 , $[\text{NH}_4\text{NO}_3]=0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{EHO}]=0,507 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{D}_2\text{EHPA}]=0,194 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans les conditions de l'expérience sa valeur est :

$$\Delta H^0 = 22,09 \pm 8,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est donc endothermique.

III.2.13. DESEXTRACTION

En présence des deux extractants EHO et D₂EHPA, la dés-extraction du nickel(II) ne peut pas s'effectuer à l'eau et nécessite l'utilisation d'acide minéral [22].

Afin de déterminer les conditions optimales de dés-extraction nous avons chargé une phase organique de nickel et analysé la phase aqueuse en fonction de la concentration de l'acide utilisé pour cette dés-extraction (acide nitrique).

Sur la figure III-56, on a présenté le pourcentage de dés-extraction pour une phase organique chargée de $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de nickel(II), en fonction de la concentration d'acide nitrique.

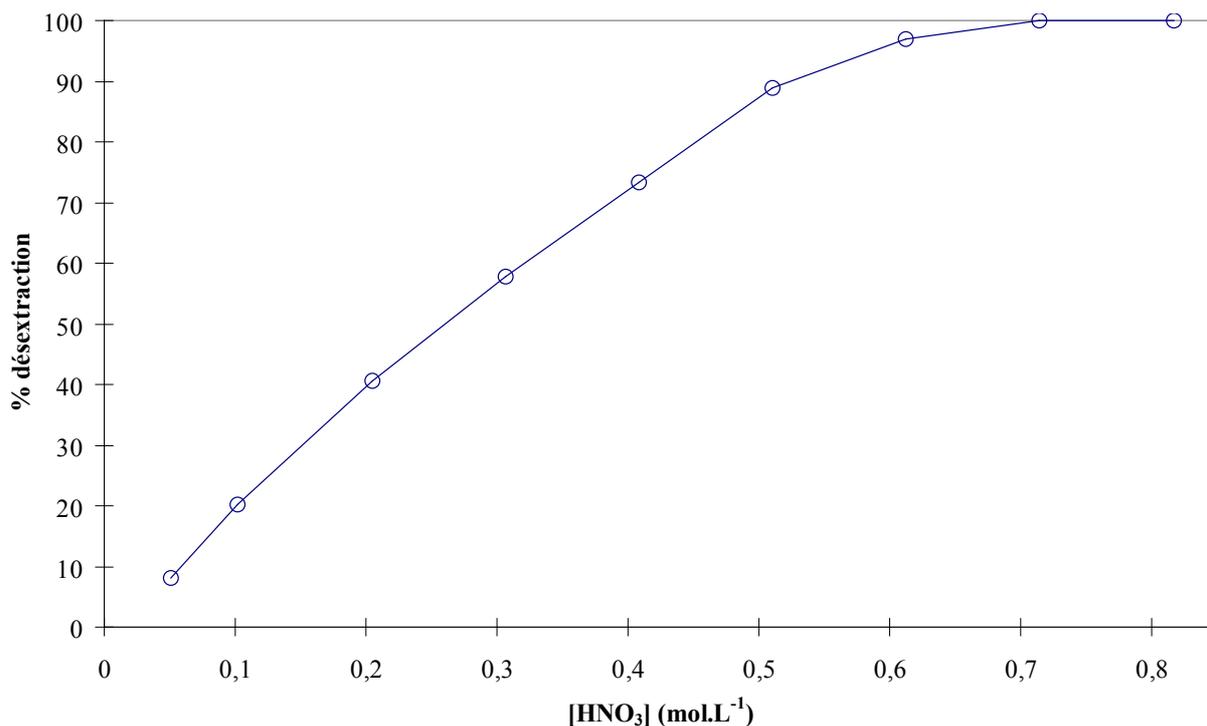


Figure III-56 : Influence de la concentration d'acide nitrique sur la dés extraction d'une phase organique composée de D₂EHPA et de la EHO. [EHO]=[D₂EHPA]=0,25 mol.L⁻¹, [Ni]=4,4.10⁻³ mol.L⁻¹, T=24°C.

On observe qu'à partir d'une concentration de 0,7 mol.L⁻¹ d'acide nitrique, la dés extraction est totale. Nous avons donc choisi par la suite, de nous placer à des concentrations d'acide supérieures à 1 mol.L⁻¹.

III.3. CONCLUSION

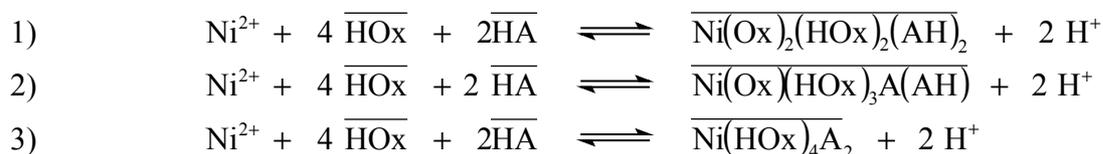
Nous venons de voir que la méthode des pentes et la méthode isomoléculaire donnent, pour ce qui est du nombre de molécules de EHO et de D₂EHPA, le même résultat. En effet, dans les deux cas, le nickel est entouré de 2 dimères d'EHO et d'un dimère de D₂EHPA.

Reste à déterminer de quel extractant proviennent les deux protons échangés lors de l'extraction du nickel(II). Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- 1) – Deux oximes EHO perdent deux protons au niveau de leur fonction –OH et chélatent le nickel grâce à des liaisons de type Ni-O tout en solvant le métal. Le D₂EHPA solvate alors le complexe par l'intermédiaire de la fonction C=O : Ni←O=C.
- 2) – Une oxime EHO perd un proton au niveau de la fonction –OH et comme précédemment chélate le nickel. Un dimère de D₂EHPA perd aussi un proton de la fonction P-OH, et chélate alors sous sa forme dimère le nickel par l'intermédiaire de la liaison Ni-O. Les deux molécules d'oxime restantes solvotent alors le complexe du nickel grâce à leur fonction azotée : Ni←N(OH)=C.

- 3) – Deux monomères de D₂EHPA perdent un proton et chélatent le nickel. Deux dimères d'oxime viennent ensuite solvater le complexe ainsi formé par l'intermédiaire du doublet libre de l'azote.

Suivant que l'on considère l'une ou l'autre de ces possibilités, on n'obtient pas le même mécanisme d'extraction, puisque le complexe extrait n'a pas la même structure. Les trois mécanismes postulés peuvent se résumer dans les trois équations suivantes :



Cependant la deuxième possibilité semble peu probable. En effet, elle implique un croisement des pKa de l'oxime et de l'acide organophosphoré en cours de réaction. En effet, seul un croisement des pKa de ces deux extractants permettrait d'expliquer que chacun d'eux perde un proton successivement. Cette hypothèse impliquerait un changement physico-chimique du diluant, ce qui est fort improbable. S'il n'y a pas ce croisement de pKa alors c'est la même espèce qui perd son proton.

Seul reste donc possibles à notre avis les mécanismes 1 et 3.

III.3.1. CALCUL DE LA CONSTANTE DE REACTION

A partir de la relation (III-22) liant la constante apparente de la réaction d'extraction aux différents paramètres chimiques intervenant dans la réaction, il est possible d'obtenir une valeur moyenne de K. En effet, pour chaque point expérimental nous connaissons la valeur du coefficient de distribution D, ainsi que les valeurs des différents paramètres chimiques. Un bilan de toutes les expériences réalisées avec le mélange EHO-D₂EHPA, permet alors d'accéder à la valeur moyenne de K.

La valeur moyenne de la constante apparente de la réaction III-21 est alors :

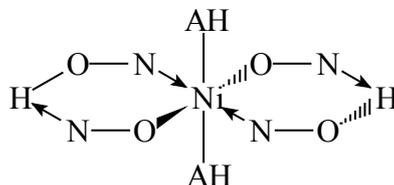
$$K = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ (kg/mol)}^6$$

III.4. GEOMETRIE DU COMPLEXE EXTRAIT

En milieu aqueux, le nickel Ni(NO₃)₂·6H₂O a une couleur verte et le spectre UV est caractéristique d'une géométrie octaédrique. Après passage en phase organique, aucun changement de couleur n'est observé. Par contre, le spectre UV laisse apparaître un déplacement de bandes dues essentiellement à l'oxime. En effet, comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, l'incorporation d'une oxime encombrée a tendance à déplacer les bandes vers les fortes énergies (faibles fréquences). Le complexe du nickel garde donc la même géométrie octaédrique lors du passage de la phase aqueuse à la phase organique.

Compte tenu de ce qui précède deux structures simples du complexe extrait peuvent être envisagées et proposées ici (Figure III-57).

1ere structure



2eme structure

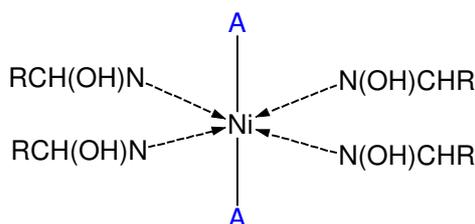


Figure III-57 : Structure possible du complexe métallique extrait par le mélange de EHO et de D₂EHPA.

III.5. STABILITE DU MELANGE D₂EHPA ET EHO

Redden et coll. [26] ont pu observer qu'après 2 ou 3 semaines, le mélange de la 2-éthylhexanal oxime et du D₂EHPA (ou un autre acide organophosphoré) ayant servi à l'extraction du nickel – donc contenant du nickel(II) extrait – passait du turquoise au vert, avec précipitation d'une petite quantité de cristaux, alors que dans le même temps, le solvant ne contenant que l'aldoxime n'avait pas changé de coloration. Le même précipité est obtenu dans un mélange EHO + D₂EHPA n'ayant pas subi de contact avec le métal. L'analyse par rayon X montre que le cristal est composé d'un mélange de NH₄Cl et NH₄H₂PO₄, lorsque l'extraction a lieu en milieu chlorure.

Le mélange EHO et D₂EHPA semble donc être dégradé au bout de 2 à 3 semaines.

Dans notre cas, nous avons pu observer que même au bout de 3 mois, le mélange ne présentait aucune diminution de son pouvoir extractif. La seule dégradation visible après plus de 4 mois de stockage est celle du D₂EHPA qui, en présence de lumière et à température ambiante, forme les produits secondaires de dégradation déjà mentionnés.

PARTIE IV

**CINETIQUE DE L'EXTRACTION DU
NICKEL(II)**

I. CINÉTIQUE D'EXTRACTION DU NICKEL(II) DANS DIFFÉRENTS MILIEUX AQUEUX PAR DEUX TYPES D'EXTRACTANT (EHO ET D₂EHPA)

I.1. INTRODUCTION

Lors de l'étude thermodynamique de l'extraction du nickel(II) par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D₂EHPA) et/ou l'oxime de la 2-éthylhexanal (EHO) à partir de différents milieux aqueux (nitrate de sodium, nitrate d'ammonium, chlorure de sodium et sans sel), nous avons déterminé les différentes données thermodynamiques relatives à l'extraction de ce métal. De plus, nous avons pu mettre en évidence un synergisme thermodynamique ainsi qu'une catalyse cinétique lorsque la phase organique contient simultanément les deux extractants.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à l'étude de la cinétique d'extraction du nickel(II). En effet, il est nécessaire d'élucider les mécanismes cinétiques ayant cours lors de l'extraction si l'on souhaite accélérer l'extraction. La connaissance des réactions limitantes permettra de mieux cibler la réaction sur laquelle il est nécessaire d'agir.

I.2. TECHNIQUES D'ETUDE CINÉTIQUE

Les phénomènes susceptibles de ralentir une cinétique d'extraction peuvent être d'ordre chimique ou physique.

- Limitation Chimique : c'est le cas où une ou plusieurs réactions chimiques entre au moins deux espèces contrôlent le processus d'extraction du métal.
- Limitation Physique : c'est le cas où la diffusion de l'une des espèces vers le site réactionnel est plus lente que le processus chimique intrinsèque.

En règle générale, l'étude thermodynamique du processus d'extraction liquide-liquide est réalisée dans des appareillages où les deux phases aqueuse et organique sont suffisamment agitées pour que la diffusion ne soit pas limitante par rapport à la réaction chimique. En revanche, les études cinétiques nécessitent l'utilisation d'appareillages spécifiques où le brassage des deux phases n'est pas nécessairement suffisant. Il est alors impératif de s'assurer que la diffusion n'est pas limitante; autrement, la prise en compte de la composante diffusionnelle risque d'introduire des complications lors de la détermination du mécanisme cinétique. Dès lors, on comprend l'importance que l'on doit porter au choix de la technique d'étude à utiliser. Ce choix est donc fortement influencé par le type de système chimique étudié.

I.2.1. APPAREILLAGES

Différentes techniques sont susceptibles de convenir à l'étude cinétique du système chimique envisagé.

I.2.1.1. COLONNE A GOUTTE UNIQUE

Cette méthode consiste à produire, au travers d'un capillaire soigneusement calibré, un train de gouttes distinctes et régulières de phase organique à l'extrémité basse d'une colonne thermostatée, de hauteur connue et remplie de phase aqueuse. La connaissance de la fréquence et du débit de gouttes permet d'accéder à la taille des gouttes, supposées sphériques. La mesure expérimentale des concentrations du métal contenu dans les gouttes après la traversée de la colonne permet d'atteindre le coefficient global de transfert de matière (Figure IV-1).

Deux configurations pourraient être envisagées selon la nature de la phase dispersée : phase aqueuse continue, FAC (celle décrite), ou phase organique continue, FOC.

Cependant, les temps de parcours des gouttes étant relativement courts, cette technique ne convient généralement que pour des systèmes chimiques suffisamment rapides (extraction mesurable), sans être instantanées (saturation des gouttes).

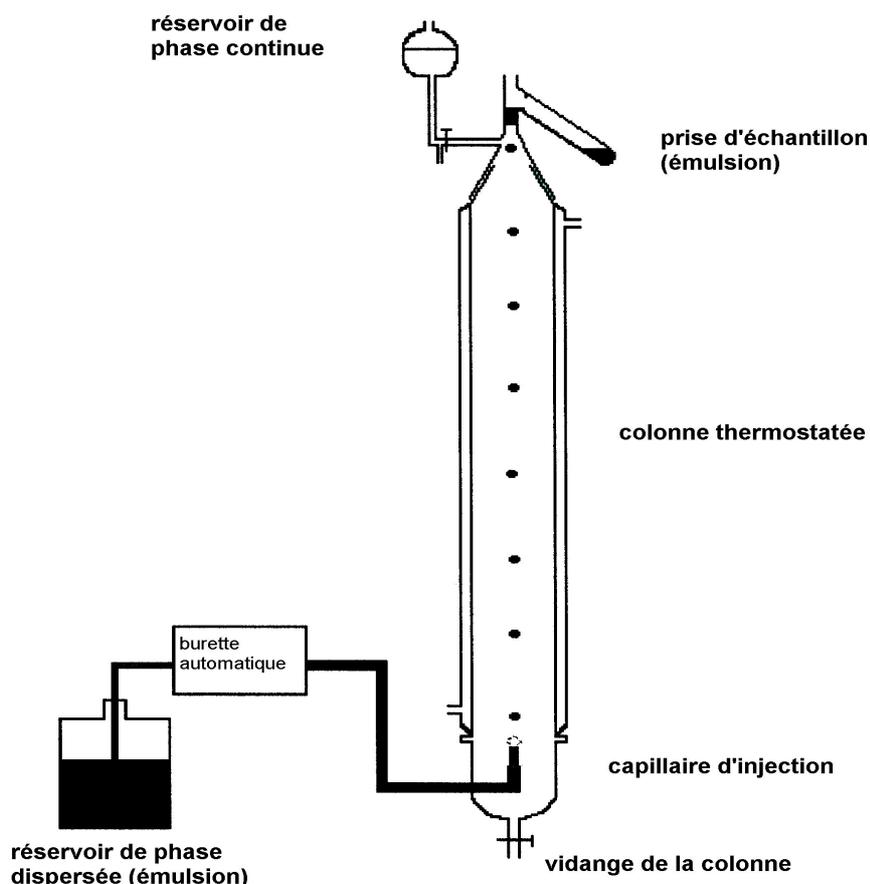


Figure IV-21 : Schéma de la colonne à goutte unique

I.2.1.2. CELLULE A AIRE INTERFACIALE CONSTANTE

Cette technique consiste à réaliser l'extraction dans une cellule thermostatée contenant les deux phases soigneusement superposées. L'agitation des phases est réalisée de telle sorte que l'interface est maintenue plane et constante. Plusieurs variantes ont été proposées selon le volume de la cellule, le mode d'agitation et la présence ou non d'accessoires.

Des prises d'échantillons échelonnées dans le temps permettent de suivre l'évolution de l'extraction et d'accéder au coefficient de transfert global du métal.

I.2.1.2.a CELLULE DE LEWIS

Il s'agit d'une cellule cylindrique de $2 \times 300 \text{ cm}^3$ de volume et de 30 cm^2 d'aire interfaciale. Deux agitateurs fixés sur le même axe permettent d'agiter de manière identique les deux phases. Une chicane située à l'interface permet de la stabiliser et de réduire l'apparition de vortex.

I.2.1.2.b CELLULE ARMOLLEX

C'est une cellule cylindrique thermostatée de $2 \times 85 \text{ cm}^3$ de volume. Elle comporte deux axes d'agitation distincts permettant d'agiter différemment chacune des deux phases. Des grilles métalliques situées de part et d'autre de l'interface permettent de travailler à des vitesses d'agitation plus élevées sans apparition de vortex (Figure IV-2). On procède également par des prises d'échantillons ($300 \mu\text{L}$ de chacune des phases) échelonnées dans le temps. Seule la phase aqueuse est analysée.

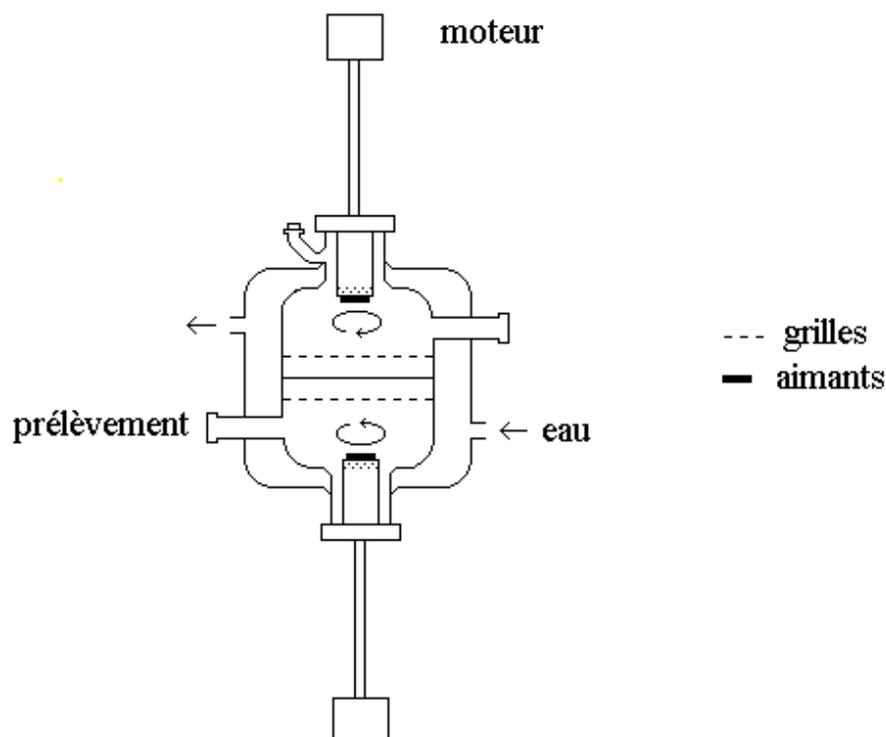


Figure IV-22: Schéma de la cellule ARMOLLEX modifiée.

L'un des inconvénients majeurs des cellules à aire interfaciale constante réside dans la difficulté d'agiter suffisamment les deux phases pour s'affranchir de la limitation diffusionnelle tout en maintenant une interface plane et constante. Par ailleurs, compte tenu de la faiblesse de l'aire interfaciale, cette technique ne convient qu'à des cinétiques chimiques modérément rapides : ni trop, pour ne pas être masquées par les limitations diffusionnelles, ni trop peu, pour pouvoir effectuer l'étude dans des temps raisonnables.

I.2.1.3. CELLULE FORTEMENT AGITEE

I.2.1.3.a CELLULE FORTEMENT AGITEE

Il s'agit d'une cellule au sein de laquelle les phases organique et aqueuse sont agitées vigoureusement permettant d'obtenir un mélange intime et d'éliminer les limitations diffusionnelles. La forte valeur des aires interfaciales développées permet d'étendre l'étude aux systèmes chimiques lents. Cependant, le grand désavantage de ce type de cellule réside dans la difficulté d'une détermination fiable et reproductible de l'aire interfaciale spécifique. Celle-ci dépend de façon complexe, des propriétés physico-chimiques du système (viscosité, densité, composition, ...) mais également des paramètres hydrodynamiques (agitation, géométrie et taille de la cellule, ...).

L'estimation de l'aire interfaciale fait l'objet de nombreuses corrélations empiriques disponibles dans la littérature. Au mieux, elles sont applicables à une cellule donnée, autrement, elles conduisent à des résultats imprécis et bien souvent contradictoires. Quoi qu'il en soit, leur application à une cellule d'une autre géométrie ou de taille différente doit être prise avec beaucoup de vigilance.

I.2.1.3.b CELLULE AGITEE « HOMOTHETIQUE »

Dans la perspective d'avoir une expérience physique significative dont on peut extrapoler les résultats de façon fiable, il faut non seulement qu'il y ait similitude géométrique, mais il faut en plus que des similitudes physiques soient réalisées. Celles-ci sont forcément partielles, car il est généralement impossible de trouver des substances dont les propriétés physiques correspondent simultanément aux échelles de longueur et de temps choisies d'une part, et d'autre part à l'ensemble des phénomènes physiques qu'il est opportun de modéliser. A défaut, on doit prendre des précautions pour éviter qu'un phénomène secondaire à grande échelle ne devienne prépondérant dans la maquette ou inversement.

Pour ce qui est de la similitude géométrique, elle est facilement obtenue en réalisant une maquette à l'échelle : deux objets sont géométriquement semblables si les rapports de toutes leurs dimensions sont égaux à un même nombre qui est l'échelle de la similitude. Cette configuration de cellule, rencontrée le plus souvent avec les mélanges gaz-liquide sous le nom « cellule de Rushton », est qualifiée d'« homothétique » (figure IV-3).

La présence de déflecteurs permet d'éviter le mouvement d'ensemble du mélange diphasique et de réduire la formation du vortex. La similitude géométrique permet d'assurer la reproductibilité des résultats expérimentaux et d'envisager leur extrapolation.

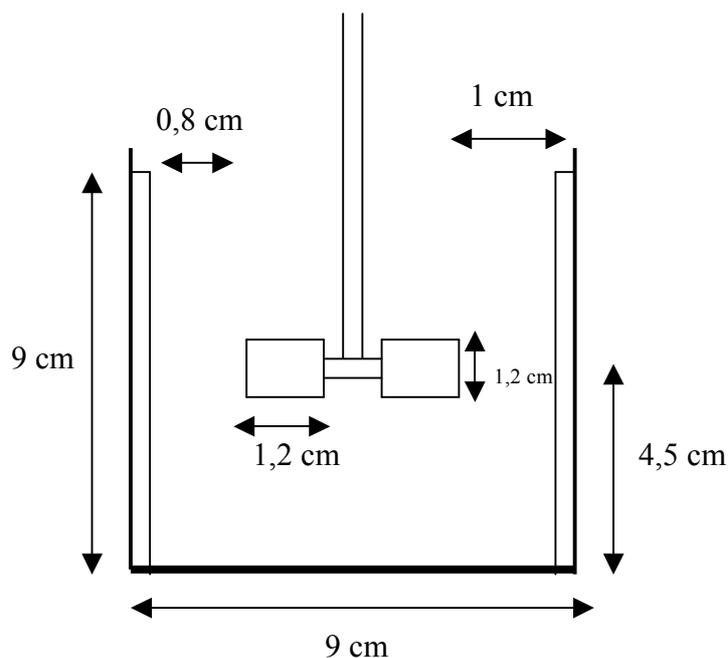


Figure IV-23 : Schéma de la cellule homothétique fortement agitée.

I.3. CHOIX DE LA TECHNIQUE

Après avoir passé en revue une partie des appareillages à notre disposition, il convient de faire un choix pour l'étude de la cinétique d'extraction avec le système chimique choisi. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, notre choix doit être avant tout dicté par la rapidité de la cinétique d'extraction du métal avec le système chimique choisi.

Le tableau IV-1 récapitule les choix des techniques d'étude en fonction des systèmes chimiques envisagés.

Tableau IV-25 : Choix de la technique d'étude cinétique en fonction du système chimique

Phase aqueuse	Phase organique	Cinétique d'extraction	Technique(s) appropriée(s)
Sans Sel, NH_4NO_3 NaNO_3 , NaCl	EHO	Franchement lente	Cellule fortement agitée « homothétique »
Sans Sel, NH_4NO_3 NaNO_3 , NaCl	EHO + D_2EHPA	Relativement rapide	Cellule à aire interfaciale constante Cellule fortement agitée « homothétique »

Au vu de ce tableau, on constate que malgré les inconvénients liés à la technique de la cellule fortement agitée, c'est cette dernière qui sera le plus utilisée. En effet seul le système contenant deux extractants (D_2EHPA et EHO) est un système "relativement rapide" pour être

appréhendé par la technique de la cellule à aire interfaciale plane et constante.

Comme nous l'avons montré précédemment lorsque la phase organique est constituée des deux extractants EHO et D₂EHPA, la nature de la phase aqueuse (NH₄NO₃, NaNO₃, NaCl ou sans sel) n'a pas d'influence sur l'aspect thermodynamique de l'extraction ; ce qui n'est pas le cas lorsque l'oxime est utilisée seule. Par conséquent, et pour ce qui concerne le mélange d'extractant nous n'étudierons la cinétique d'extraction qu'en milieu nitrate d'ammonium.

I.4. MODELISATION CINÉTIQUE ET VALIDATION EXPERIMENTALE

Dans une première approche de la cinétique d'extraction nous appliquerons les modèles d'interprétation classique consistant à ne tenir compte que de la réaction directe et d'ignorer la réaction inverse [162, 163]. Cette première interprétation permet d'accéder à la valeur du coefficient global de transfert k_A^g et de déterminer les ordres apparents des réactions par rapport à chaque réactif.

I.4.1. EQUATIONS DU MODELE

On rappelle ici l'équation du modèle cinétique détaillé dans le chapitre I, permettant d'obtenir l'expression du coefficient de transfert k_A^g :

$$\ln\left(\frac{x - x_\infty}{x_0 - x_\infty}\right) = -\alpha \cdot t$$

$$\text{avec } \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon} \frac{a \cdot k_A^g}{A} = \alpha$$

On rappelle que A et S sont les volumes respectifs des phases aqueuse et organique (A = S ici), a la surface interfaciale volumique et $\varepsilon = \frac{S \cdot D}{A} = D$.

La valeur de $a \cdot k_A^g$ est rapportée au volume total des deux phases, et est appelé coefficient volumique global de transfert.

I.4.2. TRAITEMENT DES RESULTATS

Dans le cas où la valeur de x_∞ est connue avec précision, il est alors possible d'effectuer une régression linéaire du type $\ln\left(\frac{x - x_\infty}{x_0 - x_\infty}\right) = f(t)$.

La linéarité de cette courbe attesterait de la validité du modèle cinétique et la pente de la droite α permettrait d'accéder à la valeur du « coefficient volumique de transfert », $a \cdot k_A^g$.

Dans le cas où la valeur de x_{∞} n'est pas connue avec suffisamment de précision, il est alors nécessaire d'écrire l'équation (I-19) sous sa forme exponentielle :

$$x(t) = x_{\infty} + (x_0 - x_{\infty}) \exp(-\alpha t) \quad (\text{IV-1})$$

Une régression exponentielle -au moyen du logiciel Microcal origin[®]- permettrait d'attester de la validation du modèle et de déduire les valeurs optimisées de x_0 et x_{∞} (qu'il convient de comparer aux valeurs expérimentales) et du coefficient volumique de transfert $a \cdot k_A^g$.

Microcal origin[®] utilise une méthode non-linéaire des moindres carrés. Le lissage des points expérimentaux est obtenu par un processus itératif, en modifiant successivement les paramètres de l'équation selon l'algorithme de lissage de Marquardt-Levenberg [164]. La valeur fournie par « *chisqr* » correspond au carré de l'écart-type et s'exprime comme suit :

$$\text{chisqr} = \left(\sum_1^N (f(t_i) - y_i)^2 \right) / (N - 1)$$

où $f(t_i)$ correspond à la valeur lissée, y_i la valeur expérimentale et N le nombre de points expérimentaux. C'est une indication du degré de validation.

I.4.3. VALIDATION EXPERIMENTALE DU MODELE CINETIQUE

A titre d'illustration, nous présentons les résultats obtenus avec la cellule homothétique parfaitement agitée pour les conditions expérimentales suivantes :

Phase organique : $[\text{EHO}] = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dodécane,

Phase aqueuse : $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; pH = 6,8

Cellule homothétique parfaitement agitée : vitesse 700 tr/min.

I.4.3.1. VALIDATION PAR REGRESSION LINEAIRE

Les valeurs mesurées de x_0 et x_{∞} sont :

$$(x_0)_{\text{exp}} = 147,9 \text{ ppm} \quad \text{et} \quad (x_{\infty})_{\text{exp}} = 46,3 \text{ ppm}$$

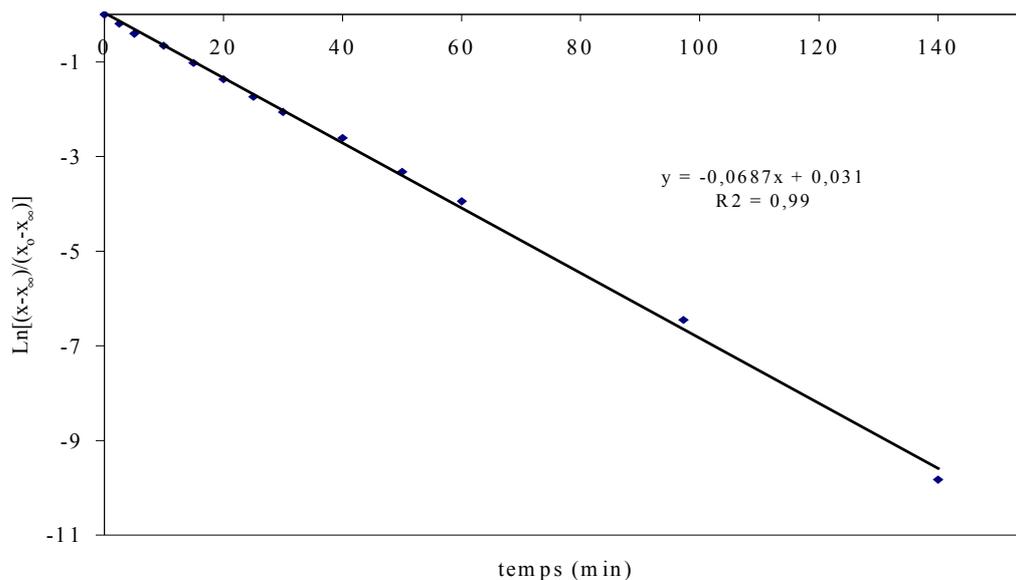


Figure IV-4 : Validation du modèle cinétique (régression linéaire), $[\text{EHO}] = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$, $\text{Vit} = 700 \text{ tr.min}^{-1}$, 24°C .

La valeur du coefficient volumique de transfert est déduite à partir de la pente de la droite :

$$a \cdot k_A^g = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

I.4.3.2. VALIDATION PAR REGRESSION EXPONENTIELLE

La Figure IV-5 présente la modélisation des points expérimentaux par le modèle exponentiel.

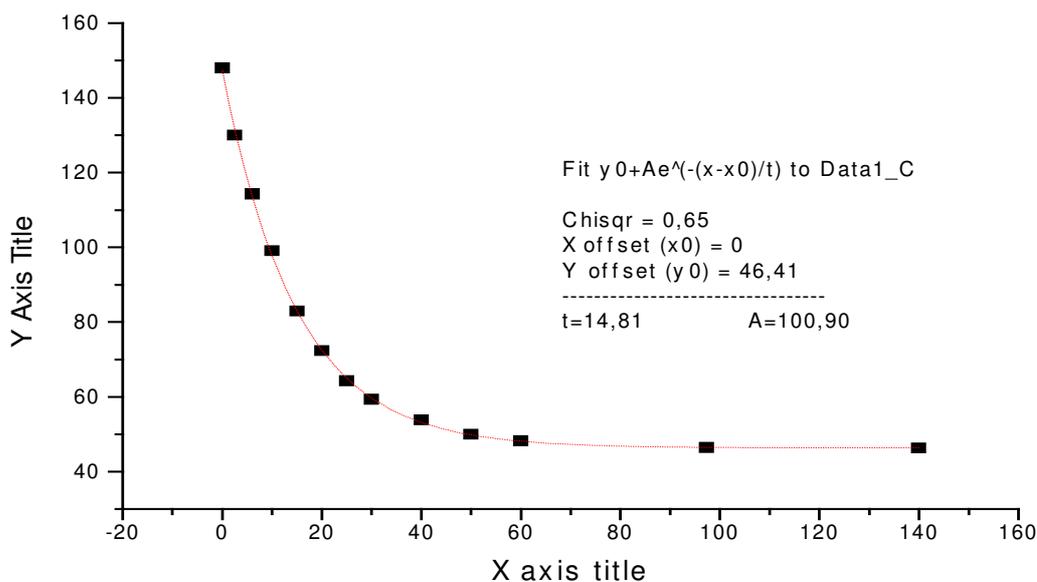


Figure IV-5 : Validation du modèle cinétique (régression exponentielle) $[\text{EHO}] = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$, $\text{Vit} = 700 \text{ tr.min}^{-1}$, 24°C .

Les valeurs optimisées de x_0 et x_∞ sont :

$$(x_0)_{\text{opt}} = A + y_0 = 147,3 \text{ mg.L}^{-1} \quad \text{et} \quad (x_\infty)_{\text{opt}} = y_0 = 46,4 \text{ mg.L}^{-1}$$

La valeur optimisée du coefficient volumique de transfert se déduit à partir de la valeur de l'argument de l'exponentielle :

$$a \cdot k_A^g = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

I.4.3.3. COMPARAISON

Le tableau IV-2 récapitule l'ensemble des résultats des deux types de validation.

Tableau IV-26 : Comparaison des valeurs de $a \cdot k_A^g$ calculé à partir d'une régression linéaire et exponentielle.

Paramètre	Régression linéaire	Régression exponentielle	Ecart
x_0 (mg.L ⁻¹)	147,9 (Valeur expérimentale)	147,3 (Valeur calculée)	0,4 %
x_∞ (mg.L ⁻¹)	46,3 (Valeur expérimentale)	46,4 (Valeur calculée)	0,2 %
$a \cdot k_A^g$ (x 10 ⁴) (s ⁻¹)	1,78	1,77	0,6 %

Bien qu'il y ait un excellent accord entre les deux types de validation, c'est la deuxième validation qui a été préférée. En effet, l'atteinte de l'équilibre dans le cas de la cellule Armollex n'est obtenue qu'au bout d'un temps particulièrement long (de l'ordre de 170 heures). En outre, malgré sa simplicité, la régression linéaire accorde une importance singulière aux seules mesures de x_0 et x_∞ : une imprécision expérimentale sur la valeur de x_∞ peut se traduire par une grande imprécision sur la pente de la droite et donc, sur la valeur du coefficient volumique de transfert.

I.5. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION DU NICKEL PAR L'OXIME EHO SEULE

Compte tenu de la lenteur de la cinétique d'extraction, l'étude sera exclusivement conduite dans une cellule homothétique fortement agitée. Par ailleurs, et puisque l'approche thermodynamique démontrait une forte influence de la nature de la phase aqueuse, l'étude cinétique comporte deux volets : extraction en milieu nitrate et en milieu chlorure.

I.5.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Afin d'étudier la cinétique d'extraction du nickel(II) dans la cellule fortement agitée « homothétique » nous avons mis en contact 150 mL de phase aqueuse avec 150 mL de phase organique (dodécane et EHO). Ces volumes sont suffisamment importants pour que les volumes prélevés lors de l'expérience n'apportent pas globalement de modifications. Compte tenu de la géométrie de la cellule, il n'est pas possible de suivre en direct l'évolution de la concentration en nickel(II) de chaque phase. De plus, les concentrations en métal étant relativement faibles en solution (de l'ordre de 10^{-3} mol.L⁻¹), un suivi en UV visible aurait été quel que peu aléatoire et peu précis. Nous avons donc procédé par des prises d'échantillons (0,7 mL d'émulsion) échelonnés dans le temps. Etant donné que le volume de phase organique prélevé est trop faible pour que l'on puisse réaliser une dés-extraction, le suivi de la cinétique d'extraction ne se fera alors qu'en phase aqueuse. Après décantation et séparation des phases, les concentrations du nickel en phase aqueuse sont analysées par spectroscopie à absorption atomique.

Des tentatives de détermination de l'aire interfaciale spécifique par une technique photographique ont été conduites sans succès : la dispersion obtenue est opaque aux vitesses d'agitation habituellement considérées (650 à 750 tr.min⁻¹).

I.5.1.1. COMPOSITION DES DIFFERENTES PHASES

Afin de ne pas risquer un changement de mécanisme d'extraction thermodynamique, nous avons gardé, dans la mesure du possible, des concentrations en métal et en extractant dans le même ordre de grandeur que celles explorées dans l'étude thermodynamique. Sauf indication contraire, les conditions « nominales » choisies sont :

Phase organique : [EHO]=0,295 mol.L⁻¹ dans le dodécane,
 Phase aqueuse : [Ni²⁺] = $3,25 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ; pH = 6,8
 [Sel] = 0,5 mol.L⁻¹
 Température : T = 24°C
 Vitesse d'agitation : 700 tr.min⁻¹

I.5.2. EXTRACTION EN MILIEU NITRATE D'AMMONIUM

I.5.2.1. NATURE DU REGIME DE TRANSFERT

I.5.2.1.a INFLUENCE DES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES

Afin de s'assurer que le régime de transfert est bien un régime chimique nous avons fait varier la vitesse d'agitation dans une gamme comprise entre 650 et 750 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour des vitesses inférieures à 600 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, la dispersion n'est plus suffisamment homogène ; au-delà de 800 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, on observe des projections de liquide et l'apparition d'un vortex.

La figure IV-5 illustre les variations du coefficient volumique de transfert en fonction de la vitesse d'agitation.

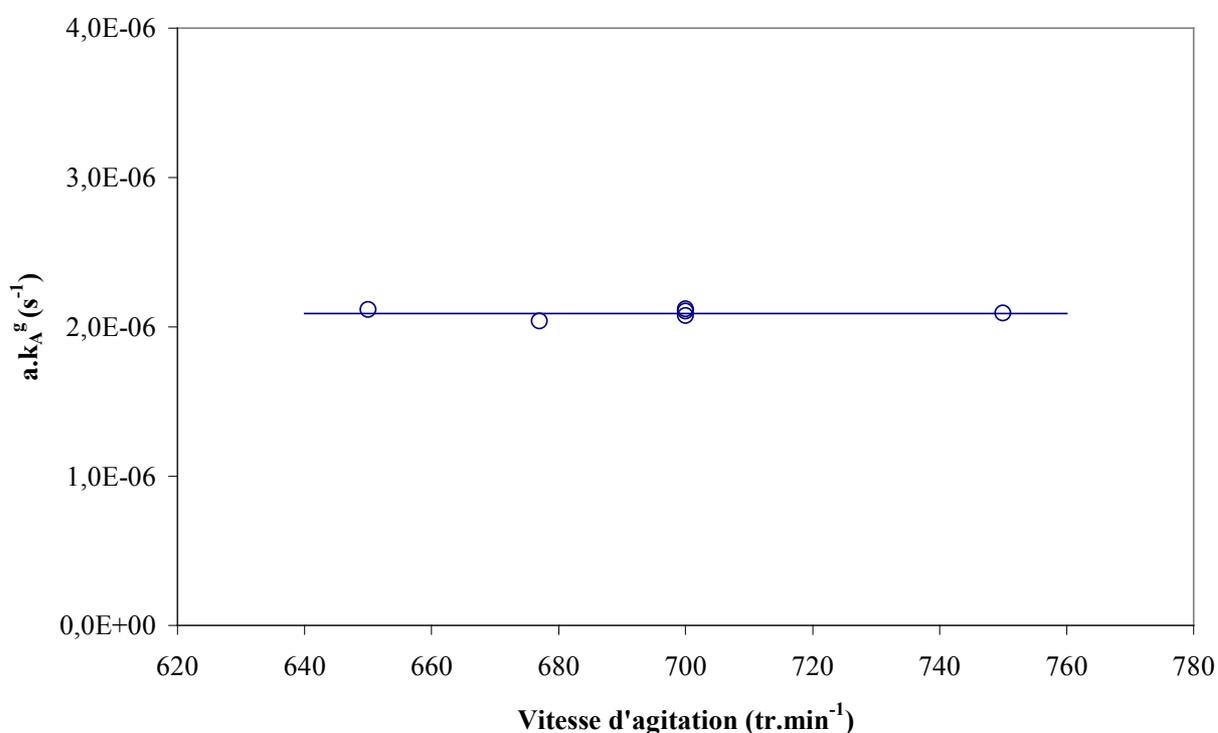


Figure IV-6 : Influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient volumique de transfert $a\cdot k_A^g$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2,5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,80$, 24°C .

On remarque la constance du coefficient volumique de transfert $a\cdot k_A^g$ sur toute la gamme de vitesses explorée. Qu'en est-il du coefficient global de transfert ? En principe, l'aire interfaciale spécifique croît avec la vitesse d'agitation, la dispersion devenant de plus en plus fine, pour atteindre un palier ; celui-ci correspondant, soit à un équilibre entre la coalescence et la rupture de l'émulsion, soit à l'inefficacité de l'agitation au-delà d'une certaine limite d'agitation. D'un autre côté, le coefficient global de transfert croît également pour atteindre un palier ; celui-ci correspond soit à la réduction totale de la composante diffusionnelle, soit à l'inefficacité de l'agitation au-delà d'une certaine limite par effet de glissement (« slip effect »).

Ainsi, la constance du coefficient volumique de transfert $a \cdot k_A^g$ correspond à la constance simultanée de l'aire interfaciale spécifique a et du coefficient global de transfert k_A^g . Si l'effet de glissement est habituellement observé dans les cellules à aire interfaciale constante, on peut raisonnablement supposer que la constance du coefficient global de transfert k_A^g est imputable à l'atteinte du régime chimique.

L'étude de l'influence de la température permettrait de conforter cette conclusion.

I.5.2.1.b INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'étude de l'influence de la température sur le coefficient volumique de transfert a été entreprise entre 16 et 41°C. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-6.

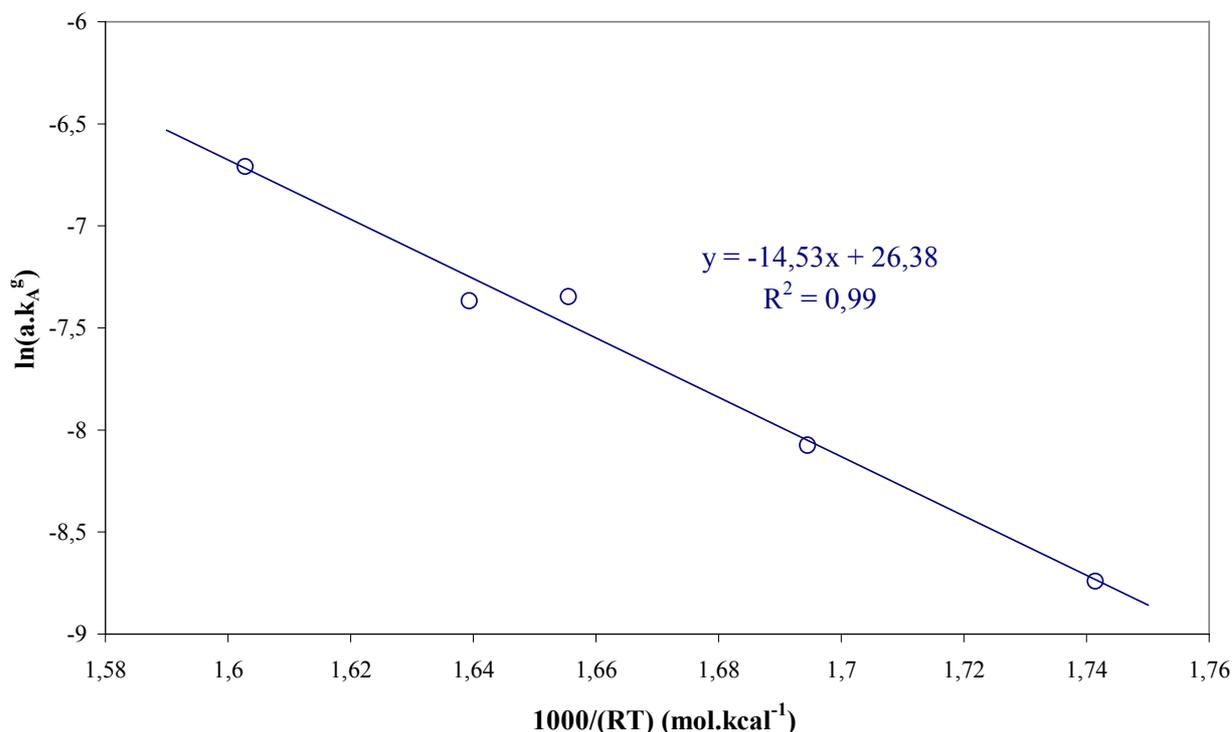


Figure IV-7 : Influence de la température sur le coefficient volumique de transfert $a.k_A^g$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,80$, 700 tr.min^{-1} .

La linéarité de la courbe atteste de l'applicabilité de la loi d'Arrhenius. La valeur de l'énergie d'activation est directement déduite à partir de la pente de la droite $\ln(a.k_A^g) = f(1/RT)$

$$E_{\text{act}} = 14,53 \pm 1,87 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Ou encore :

$$E_{\text{act}} = 60,7 \pm 7,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En remarquant que la température a un effet relativement faible sur l'aire interfaciale spécifique, l'énergie d'activation est essentiellement associée à la cinétique d'extraction. Sa forte valeur ($> 40 \text{ kJ/mol}$) confirme l'atteinte du régime chimique [179].

I.5.2.2. DETERMINATION DES ORDRES PARTIELS DE LA REACTION

En régime chimique, le coefficient de transfert se simplifie pour être égal à la constante de vitesse apparente de la réaction limitante. Celle-ci s'écrit formellement comme un produit de puissances des concentrations des différentes espèces chimiques susceptibles d'affecter l'extraction du nickel(II) :

$$k_A^g = k_0 \cdot [\text{EHO}]^m \cdot [\text{H}^+]^n \cdot [\text{NH}_3]^p \cdot [\text{NO}_3]^q \cdot [\text{Ni}]^{(r-1)}$$

Cette écriture suppose implicitement que la réaction chimique limitante est du premier ordre par rapport à la concentration aqueuse du métal : cette hypothèse classique sera confirmée. Par ailleurs, les gammes de concentrations explorées nous amènent à considérer un faible effet sur l'aire interfaciale spécifique, que nous supposons négligeable par rapport à celui affectant la constante cinétique.

$$a \cdot k_A^g = k_1 \cdot [\text{EHO}]^m \cdot [\text{H}^+]^n \cdot [\text{NH}_3]^p \cdot [\text{NO}_3]^q \cdot [\text{Ni}]^{(r-1)}$$

avec : $k_1 = a \cdot k_0$

La détermination des ordres partiels est obtenue en faisant varier la concentration de l'une des espèces en maintenant toutes les autres constantes.

I.5.2.2.a INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NICKEL(II)

Tous les paramètres étant maintenus à leurs valeurs « nominales », seule la concentration aqueuse du nickel varie entre 3 et 13 mmol.L⁻¹. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-4.

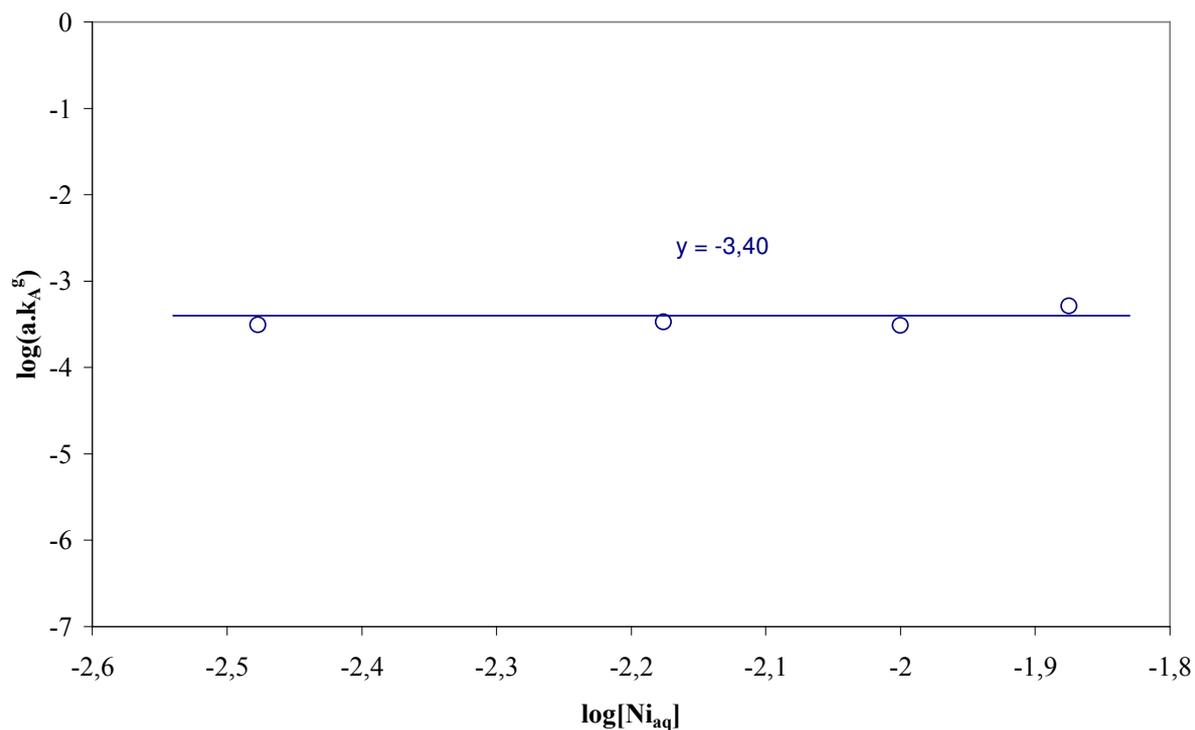


Figure IV-8 : influence de la concentration en nickel(II) sur le coefficient de transfert, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,80$, 700 tr.min^{-1} , 24°C .

La constance de la fonction $\{ a \cdot k_A^g = f([\text{Ni}]) \}$ démontre que la réaction est belle et bien du premier ordre par rapport à la concentration aqueuse du métal :

$$r = 1$$

I.5.2.2.b INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO

De façon similaire, nous avons fait varier la concentration de l'extractant EHO en maintenant les autres paramètres à leurs valeurs « nominales » et en veillant à ce que l'extractant soit toujours en excès. La concentration en EHO correspond à la concentration calculée de monomère. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-9.

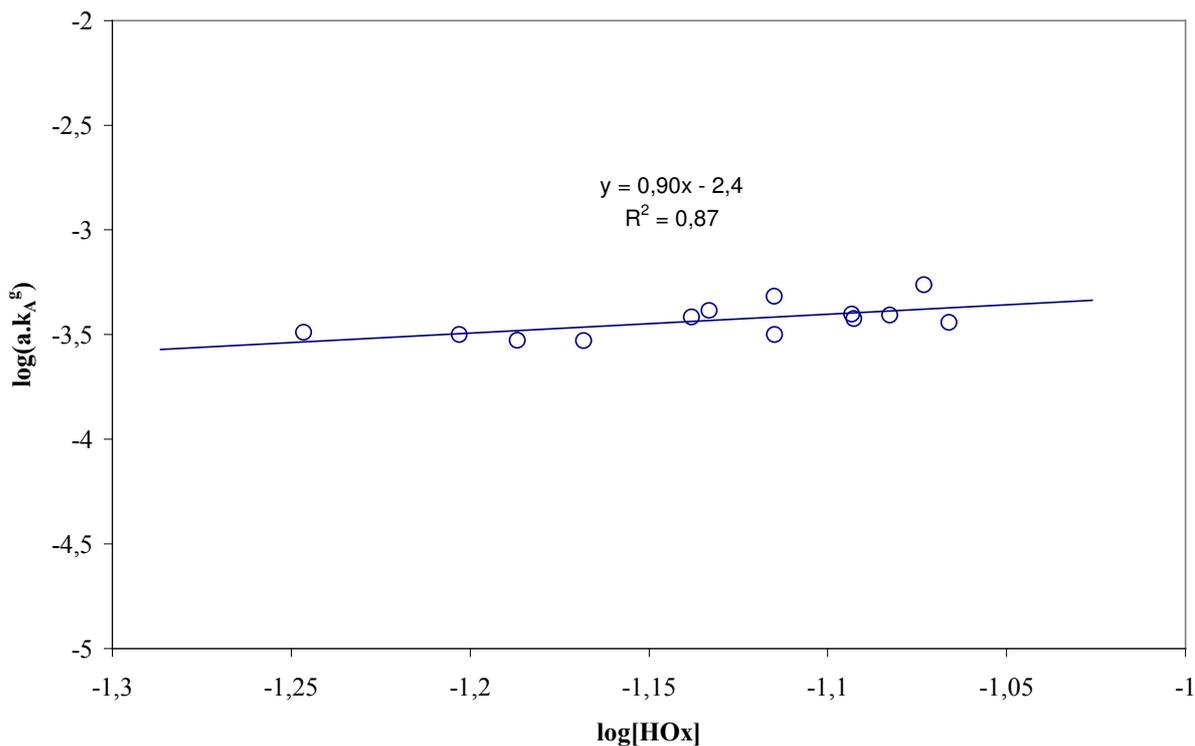


Figure IV-9 : Influence de la concentration en EHO sous forme monomère sur le coefficient volumique de transfert $a.k_A^g$, $[NH_4NO_3]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $pH=6,8$, 700 tr.min^{-1} , 24°C

La réaction est apparemment d'ordre 1 par rapport à la concentration de EHO monomère :

$$m = 1$$

I.5.2.2.c INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NH_4NO_3

Lors de l'étude thermodynamique, nous avons vu que le nitrate d'ammonium n'était pas directement impliqué dans la réaction d'extraction, mais intervient en formant des complexes non extractibles par la EHO. Ceci porte à penser que le nitrate d'ammonium n'intervient pas dans la cinétique d'extraction. Afin de s'en assurer, nous allons étudier les variations du coefficient volumique de transfert en fonction de la concentration en nitrate d'ammonium, tout autre paramètre étant maintenu égal par ailleurs. Les résultats correspondants sont illustrés sur la figure IV-10.

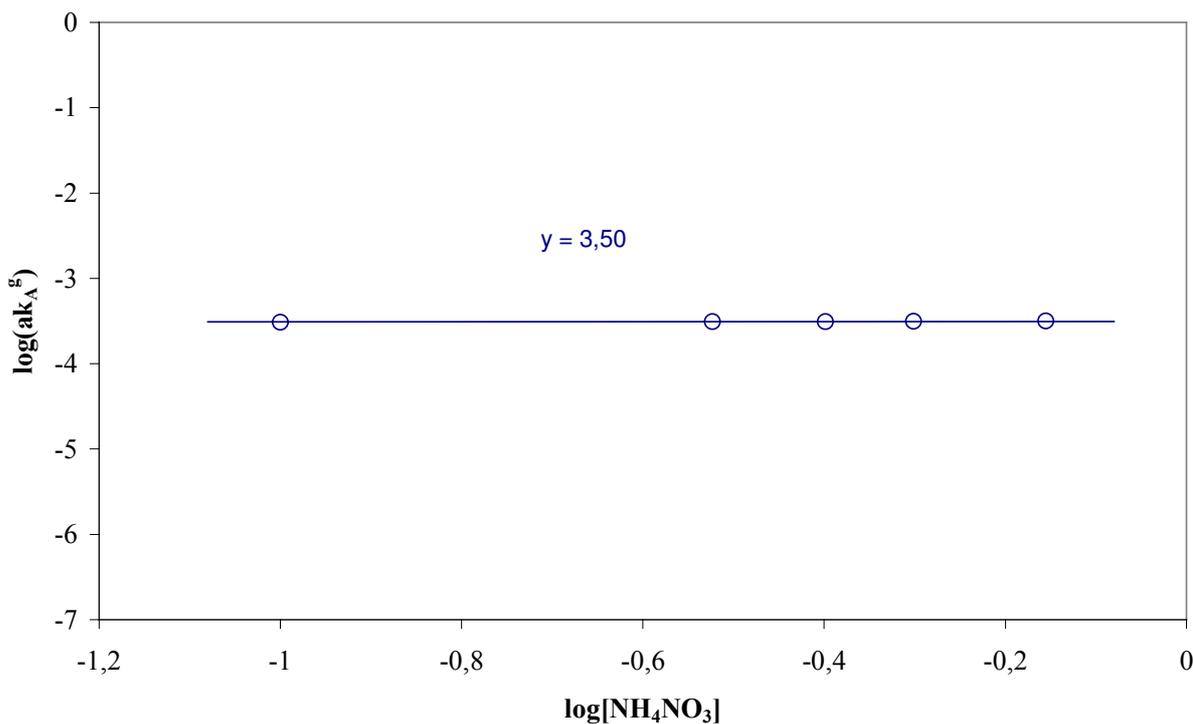


Figure IV-10 : Influence de la concentration en nitrate d'ammonium sur le coefficient volumique de transfert, $[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$, 700 tr.min^{-1} , 24°C .

L'indépendance prévisible du coefficient volumique par rapport à la concentration en nitrate d'ammonium montre que NH_4NO_3 n'a aucune influence sur la cinétique d'extraction du nickel(II). En définitive on peut conclure que ni l'ammoniaque ni les nitrates n'ont une influence sur la cinétique :

$$p = q = 0$$

I.5.2.2.d INFLUENCE DU pH

Les protons sont directement impliqués dans la thermodynamique d'extraction du nickel(II). Il est donc possible que ces derniers jouent un rôle cinétique. La figure [IV-11] illustre les variations logarithmiques du coefficient volumique de transfert en fonction du pH.

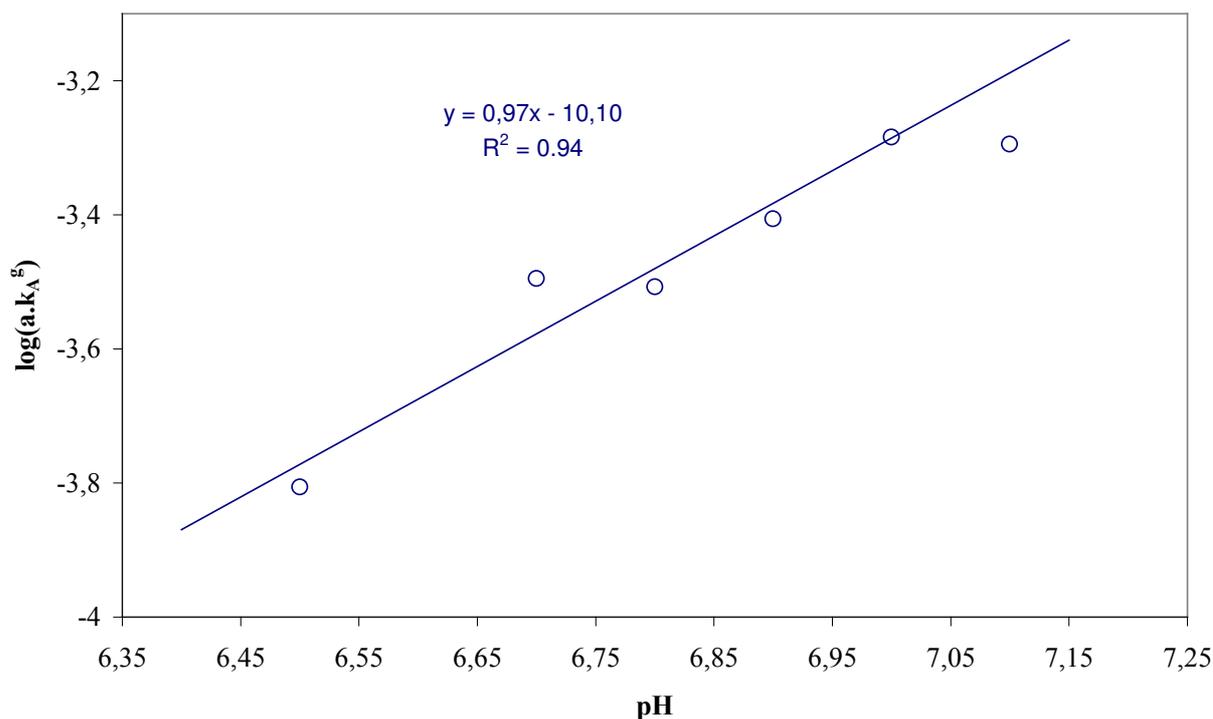


Figure IV-11 : Influence de la concentration en proton en fonction du produit $a.k_A^g$, $[EHO]=0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $[NH_4NO_3]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Ni(NO_3)_6 \cdot 6H_2O]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 700 tr.min^{-1} , 24°C .

La valeur de la pente ($0,97 \pm 0,19$) suggère que l'ordre apparent de la réaction par rapport aux protons est donc :

$$n = -1$$

I.5.2.3. REVERSIBILITE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS

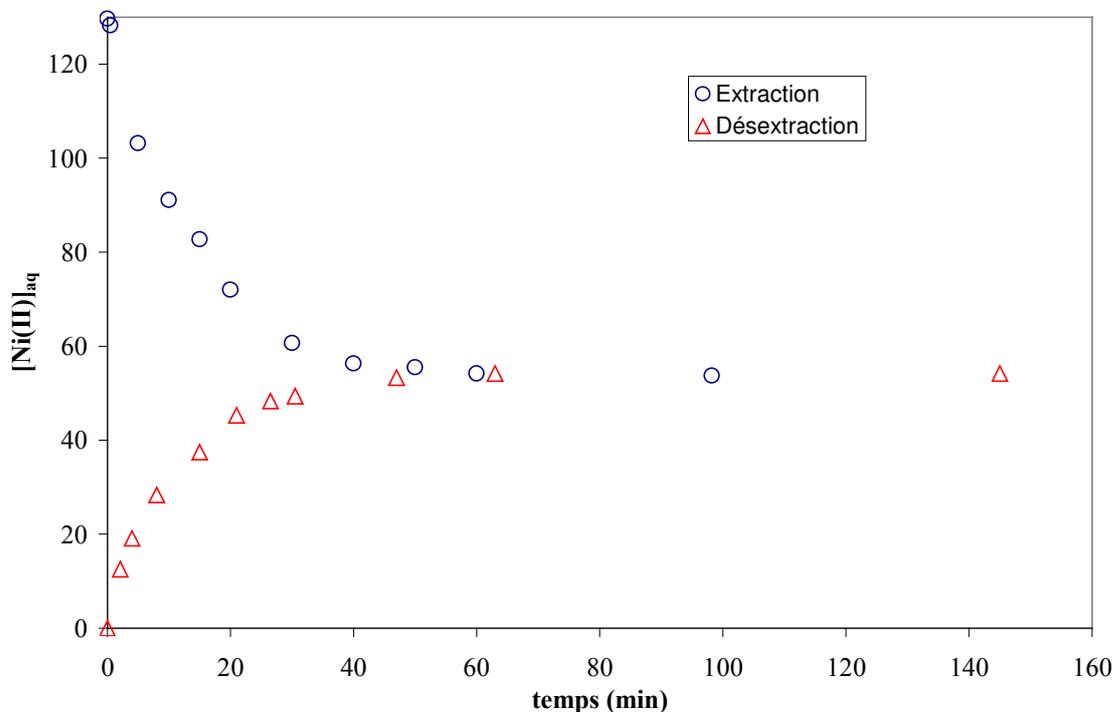
Afin de s'assurer qu'aucune réaction parasite en phase organique ne bloque pas la réaction inverse, il est nécessaire de vérifier la réversibilité de l'extraction du nickel(II). Des essais en extraction et en dés-extraction ont été entrepris dans des conditions chimiques et hydrodynamiques similaires.

I.5.2.3.a REVERSIBILITE THERMODYNAMIQUE :

Les valeurs des coefficients de distribution à l'extraction et à la dés-extraction dans les conditions chimiques « nominales » sont identiques. La réversibilité thermodynamique est ainsi démontrée (Tableau IV-3, Figure IV-12).

Tableau IV-27 : Comparaison à l'équilibre des coefficients de distribution à l'extraction et à la désextraction.

	Coefficient de distribution (D)
Extraction	1,07
Désextraction	1,08

**Figure IV-12** : Etude de la concentration du nickel(II) en phase aqueuse lors de l'extraction et de la désextraction. $[EHO]=0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $[NH_4NO_3]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,8$, 700 tr.min^{-1} , 24°C

Extraction : $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Désextraction : $[Ni_{organique}]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

I.5.2.3.b REVERSIBILITE CINETIQUE

Une étude cinétique de l'extraction et de la désextraction a été conduite dans les mêmes conditions chimiques et hydrodynamiques. Les résultats correspondants sont reportés sur la figure IV-13.

Pour vérifier la réversibilité cinétique du phénomène, nous avons transformé les résultats en termes de pourcentage transféré (extrait ou dés extrait), défini par :

$$\% \text{ transféré} = [x(t) - x_\infty] / [x_0 - x_\infty]$$

Les évolutions de cette grandeur en fonction du temps sont représentées sur la Figure IV-13.

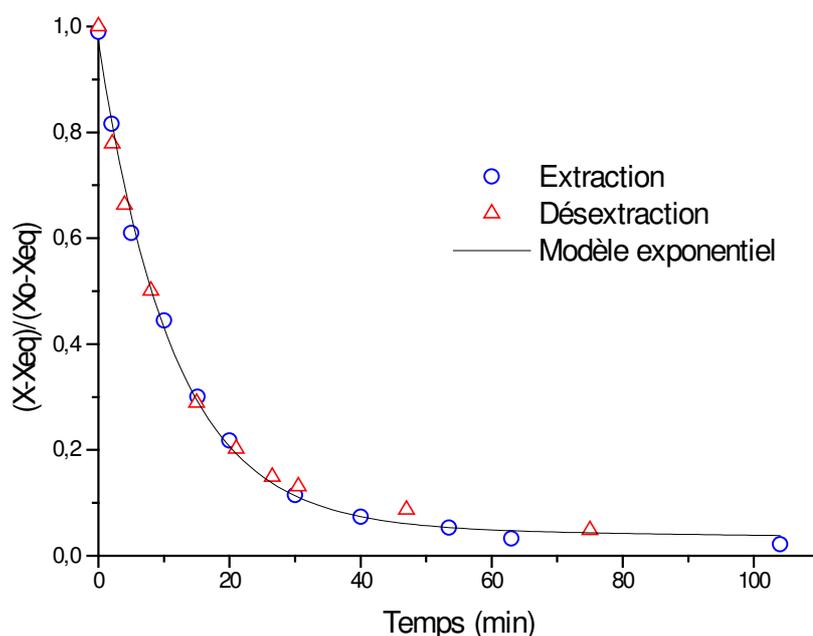


Figure IV-13 : Vérification de la réversibilité cinétique. $[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$, 700 tr.min^{-1} , 24°C

Extraction : $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dés extraction : $[\text{Ni}_{\text{organique}}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

L'extraction du nickel est donc réversible cinétiquement et thermodynamiquement.

I.5.2.4. CONCLUSION

L'étude de l'extraction du nickel par l'oxime seule EHO en cellule homothétique fortement agitée a été entreprise. L'influence des paramètres hydrodynamiques a permis de confirmer la nature chimique du régime de transfert ($650 \text{ tr/min} - 700 \text{ tr/min}$), confortée par la forte valeur de l'énergie d'activation ($60,7 \pm 7,8 \text{ kJ/mol}$) déduite de l'étude de l'influence de la température entre 15 et 40°C .

L'étude de l'influence des paramètres chimiques a permis de confirmer l'ordre 1 par rapport à la concentration aqueuse du métal et d'identifier les ordres partiels apparents par rapport aux concentrations des autres réactifs :

$$a k_A^g = k_1 [\text{EHO}]^m [\text{H}^+]^n [\text{NH}_3]^p [\text{NO}_3]^q [\text{Ni}^{2+}]^{(r-1)}$$

avec :

$$\mathbf{m = 1, p = q = 0 \text{ et } n = -1}$$

Par ailleurs, la réversibilité aussi bien thermodynamique que cinétique du processus a été démontrée.

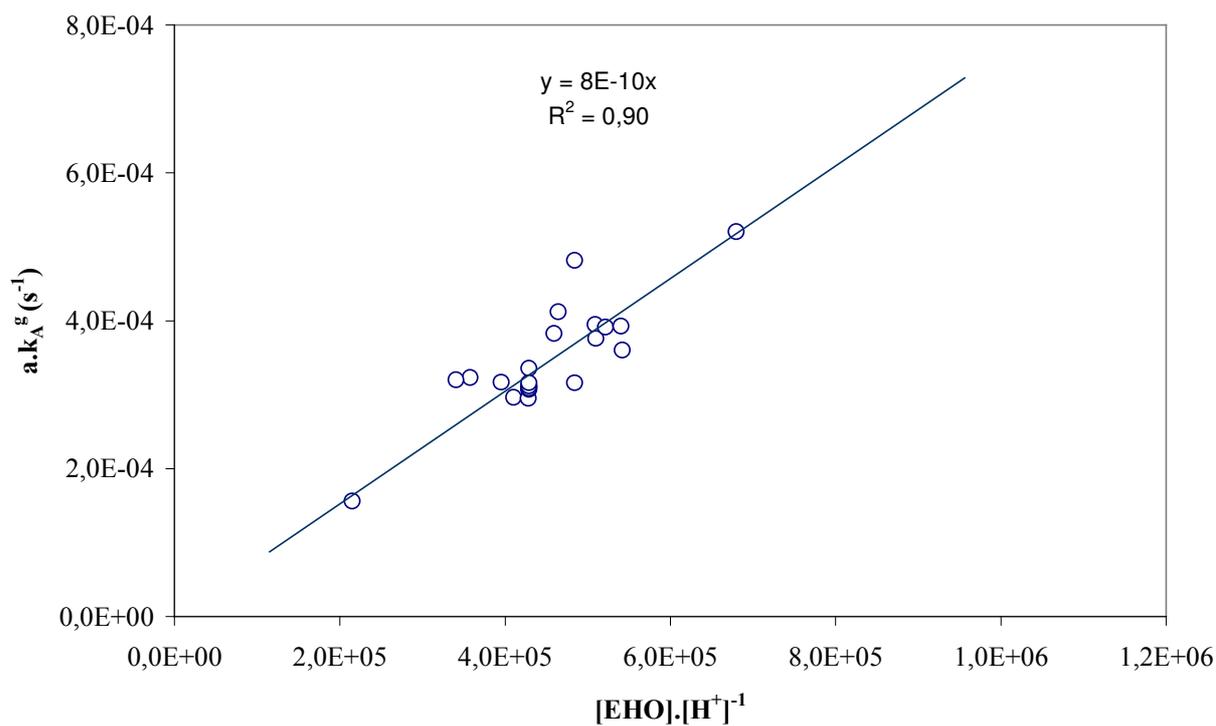


Figure IV- 14 : Bilan cinétique en milieu nitrate d'ammonium en présence d'EHO seul.

La pente de la fonction $a k_A^g = k_1 [EHO]^m [H^+]^n [NH_3]^p [NO_3]^q$ nous permet d'accéder à la valeur de $a.k_1$.

$$a \cdot k_1 = (8,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

I.5.3. EXTRACTION EN MILIEU CHLORURE DE SODIUM

L'étude thermodynamique de l'extraction du nickel en milieu chlorure de sodium a permis de mettre en évidence deux mécanismes d'extraction différents selon le domaine d'acidité ($\text{pH} < 4$ et $\text{pH} > 4$). Il nous est apparu tout à fait légitime d'explorer distinctement ces deux domaines de pH dans l'étude cinétique.

Nous avons procédé selon la même méthodologie que pour le milieu nitrate. Sauf indication contraire, les conditions chimiques « nominales » sont :

Phase organique : $[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dodécane,
 Phase aqueuse : $[\text{Ni}^{2+}] = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
 Température : $T = 24^\circ\text{C}$; Vitesse d'agitation : 700 tr.min^{-1}

A chaque étape, on distinguera les résultats selon que le pH est supérieur ou inférieur à 4.

I.5.3.1. NATURE DU REGIME DE TRANSFERT

I.5.3.1.a INFLUENCE DES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES

Tout comme pour le milieu nitrate, nous avons conduit une campagne d'expériences pour différentes vitesses d'agitation. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-15 en termes de coefficient volumique de transfert en fonction de la vitesse d'agitation pour $\text{pH} = 6,2$.

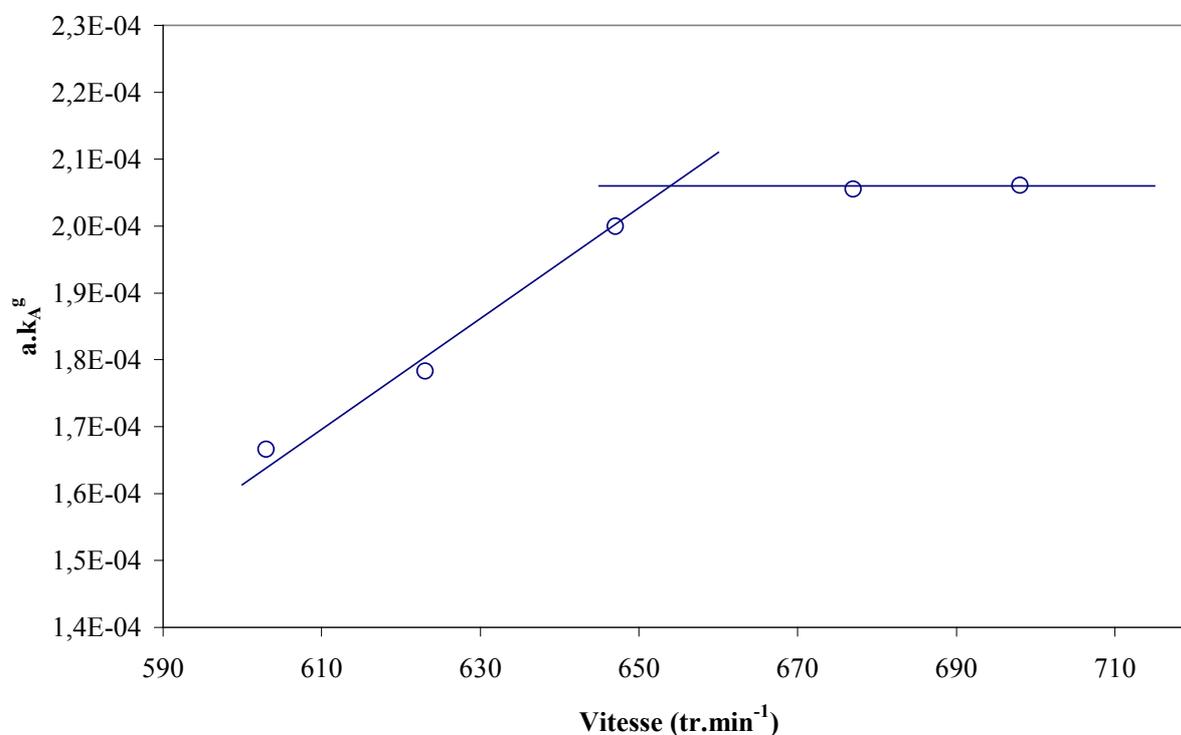


Figure IV-15 : Influence de la vitesse d'agitation sur le coefficient volumique de transfert $a.k_A^g$. $[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NiCl}_2] = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,2$, 24°C .

Comme prévu, à partir de 650 tr.min^{-1} le coefficient volumique de transfert $a.k_A^g$ devient constant du fait de la constance simultanée de l'aire interfaciale spécifique a et du coefficient global de transfert k_A^g conformément au raisonnement développé dans le cas de l'extraction à partir du milieu nitrate. Pour des vitesses d'agitation inférieures, la croissance de $a.k_A^g$ est liée à la croissance de a (dispersion de plus en plus fine) ou/et k_A^g (composante diffusionnelle résiduelle). Les mêmes résultats ont été globalement observés pour des pH inférieurs à 4.

En tout état de cause, l'atteinte du régime chimique de transfert est obtenue pour une vitesse de 677 tr/min , vitesse que nous adopterons par la suite.

I.5.3.1.b INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les conditions chimiques étant maintenues à leurs valeurs nominales, l'influence de la température a été étudiée sur une plage de température de 4 à 40°C pour deux valeurs du pH : $1,0$ et $6,2$. Dans les deux cas, le coefficient volumique de transfert obéit à la loi d'Arrhenius (Figure IV-16).

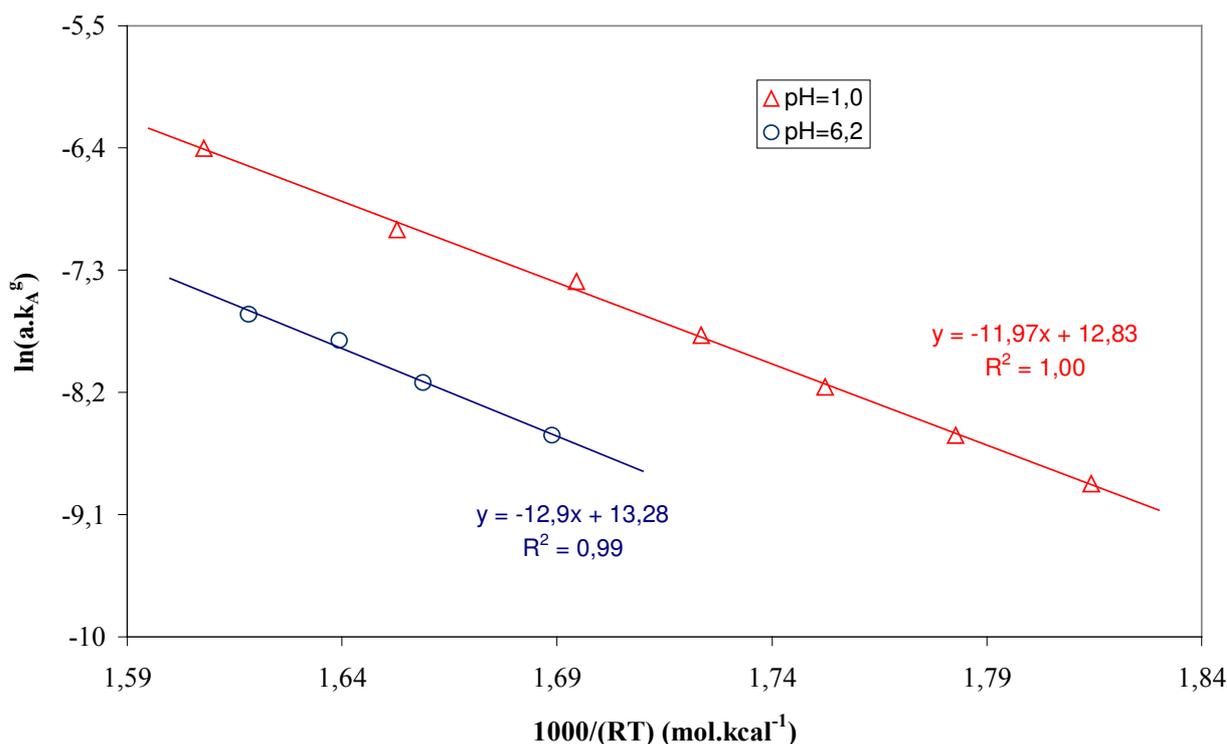


Figure IV-16 : Influence de la température sur le coefficient volumique de transfert, $[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 1,75 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, Vit. = 700 tr.min^{-1} , 24°C , pH = $1,0$ (Δ) et pH = $6,2$ (O)

Les valeurs des énergies d'activation sont déduites :

pH	1,0	6,2
$E_{\text{act}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$50,3 \pm 1,9$	$52,3 \pm 6,7$

Les fortes valeurs des énergies d'activation attestent bien de l'atteinte du régime chimique de transfert.

I.5.4. ETUDE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

Le régime chimique étant atteint, le coefficient global de transfert ne comporte que la composante chimique, qui s'exprime comme suit :

$$a \cdot k_A^g = k_1 \cdot [\text{EHO}]^m \cdot [\text{H}^+]^n \cdot [\text{Cl}^-]^p \cdot [\text{Ni}]^{(r-1)}$$

La même démarche est poursuivie pour déterminer les ordres partiels apparents (m, n, p, r).

I.5.4.1. ORDRE PARTIEL PAR RAPPORT AU METAL Ni

Les conditions chimiques sont nominales et la vitesse d'agitation est de 700 tr.min⁻¹. On fait varier la concentration aqueuse du nickel entre 2,5 et 9 mmol.L⁻¹. Les résultats sont illustrés sur la figure VI-17.

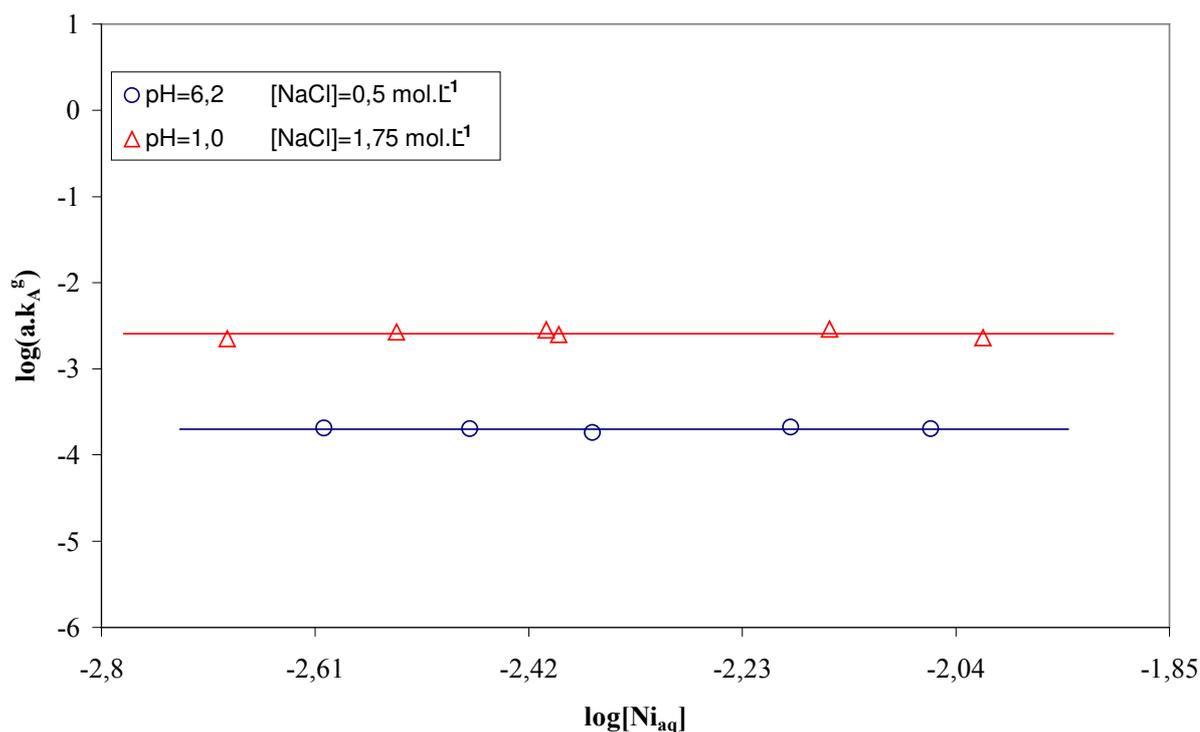


Figure IV-17 : Influence de la concentration initiale du nickel(II) sur le produit $a \cdot k_A^g$. pH=6,20, [EHO]=0,295 mol.L⁻¹, [NaCl]=0,5 mol.L⁻¹, vitesse=700 tr.min⁻¹, 24°C.

Comme prévu, la cinétique chimique est du premier ordre par rapport au métal :

$$r = 1$$

I.5.4.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO

Nous avons fait varier la concentration de l'extractant EHO entre 0,10 et 0,55 mol.L⁻¹, tout en maintenant les autres paramètres à leurs valeurs nominales. Comme il faut raisonner par rapport au monomère, cela correspond à une concentration calculée en monomère [HOx] variant de 55 à 120 mmol.L⁻¹. Les résultats sont illustrés sur la figure VI-18.

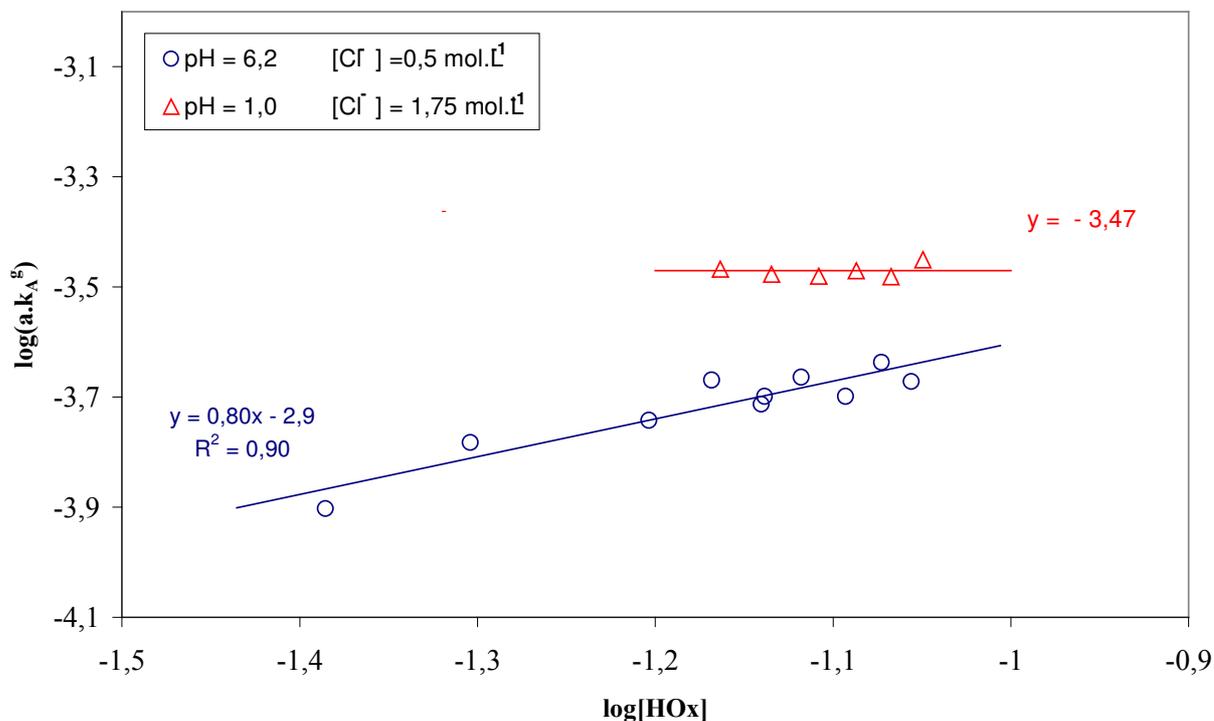


Figure IV-18 : Influence de la concentration en monomère EHO sur le produit $a.k_A^g$, $[\text{NaCl}] = 1,75 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 24^\circ\text{C}$, $\text{Vit.} = 700 \text{ tr.min}^{-1}$.

Les ordres apparents sont présentés ci-dessous :

pH	{Ordre} _{expérimental}	{Ordre} _{optimisé}
6,2	$0,80 \pm 0,51$	1
1,0	0	0

pH inférieur à 4

Pour des pH inférieurs à 4, on constate que la variation de concentration en EHO n'a aucune influence sur la valeur du coefficient global volumique.

$$m = 0$$

pH supérieur à 4

La concentration en aldoxime a une influence sur la cinétique d'extraction du nickel(II) cela pour un pH supérieur à 4. L'ordre apparent est donc :

$$m = 1$$

I.5.4.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CHLORURE DE SODIUM

L'influence de la concentration en ions chlorure a été explorée dans le domaine ($0,4 \text{ mol.L}^{-1} - 3,1 \text{ mol.L}^{-1}$) pour deux pH différents (1,0 et 6,2) situés dans les deux domaines correspondants aux deux mécanismes thermodynamiques d'extraction observés. Tous les autres paramètres sont maintenus constants, par ailleurs. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-19.

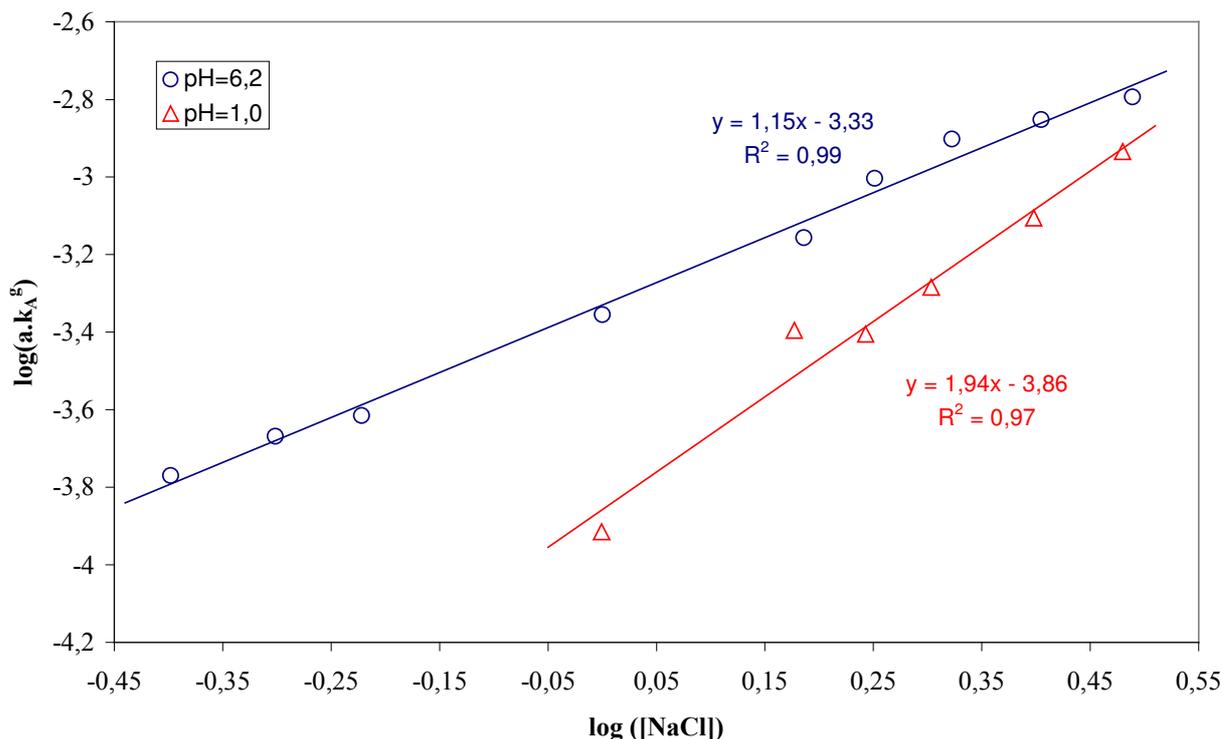


Figure IV-19 : Influence de la concentration des chlorures sur le produit $a.k_A^g$. $[EHO]=0,295 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Ni(Cl)_2 \cdot 6H_2O]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $Vit.=700 \text{ tr.min}^{-1}$, $T=24^\circ\text{C}$.

On obtient bien deux ordres partiels différents, selon le domaine de pH ; c'est bien une confirmation de l'existence de deux mécanismes différents. Les valeurs expérimentales et optimisées des ordres partiels sont présentées ci-dessous :

pH	{Ordre} _{expérimental}	{Ordre} _{optimisé}
1,0	$1,94 \pm 0,38$	2
6,2	$1,15 \pm 0,15$	1

I.5.4.4. INFLUENCE DE L'ACIDITE (pH)

La procédure de détermination de l'ordre partiel par rapport aux protons est identique aux précédentes : on fait varier le pH dans chacun des deux domaines mentionnés ($\text{pH} > 4$ et $\text{pH} < 4$), tout en maintenant les autres paramètres à leurs valeurs nominales. Comme chaque domaine d'étude correspond à une valeur différente de la concentration de NaCl (1,75 M pour $\text{pH} < 4$ et 0,5 M pour $\text{pH} > 4$), nous avons préféré en tenir compte en portant, non pas $a \cdot k_A^g$ mais $\{a \cdot k_A^g / [\text{Cl}^-]^h\}$ en fonction du pH. Où h est égal à 1 ($\text{pH} > 4$) ou à 2 ($\text{pH} < 4$), conformément aux résultats du chapitre précédent. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-20.

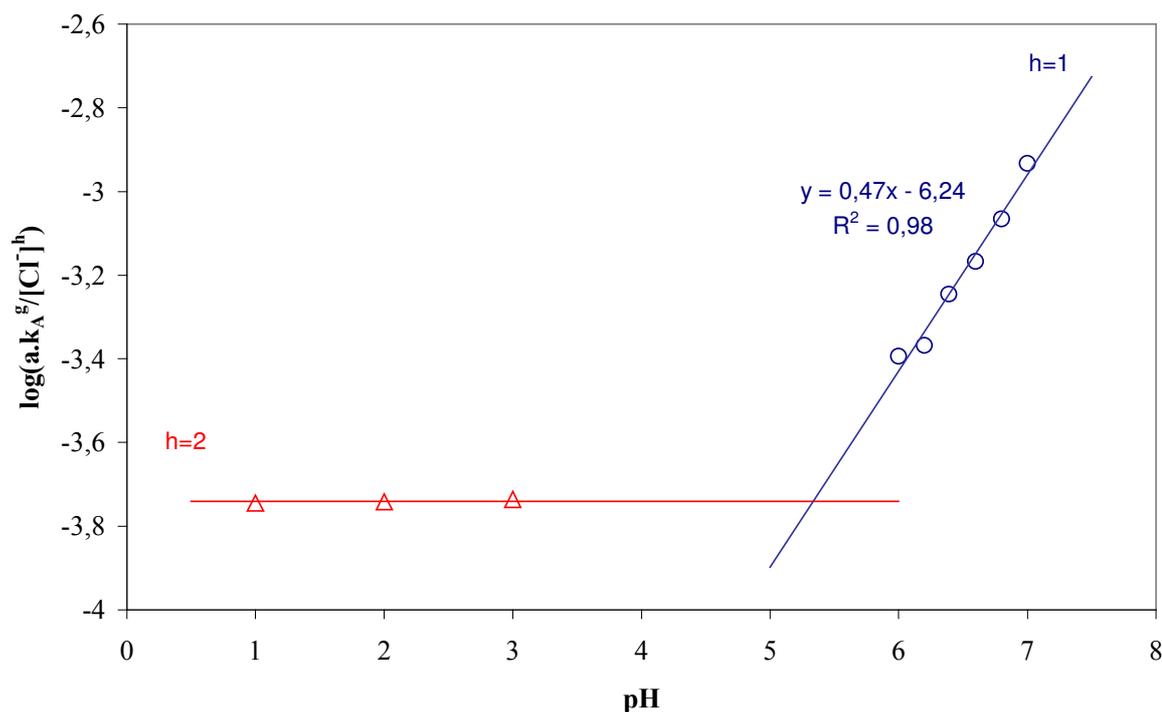


Figure IV-20 : Influence du pH sur le produit $a \cdot k_A^g / [\text{Cl}^-]^h$. $h = 2$ pour $\text{pH} < 4$ ($[\text{NaCl}] = 1,75 \text{ M}$) et $h = 1$ pour $\text{pH} > 4$ ($[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ M}$) ; $[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; Vit. = 700 tr.min⁻¹, T = 24°C.

Cette figure illustre bien le changement de mécanisme réactionnel selon le domaine d'acidité et la continuité entre les deux processus.

pH	{Ordre} _{exp}	{Ordre} _{optimisé}
< 4	0	0
6,2	$0,45 \pm 0,15$	1/2

I.5.4.5. ETUDE DE LA REVERSIBILITE DU PROCESSUS CHIMIQUE

Comme prévu, le processus chimique étudié présente une réversibilité thermodynamique et cinétique comme l'attestent la comparaison entre les coefficients de distribution du métal à l'équilibre (Tableau IV-4) et l'évolution du pourcentage transféré en fonction du temps à l'extraction et à la désextraction (Figures IV-21 à IV-24).

Tableau IV-4 : Réversibilité thermodynamique (Comparaison des coefficients de distribution à l'équilibre D).

PH	1,0	6,2
NaCl (M)	1,75	0,50
Extraction	0,40	1,11
Dés extraction	0,39	1,09

Réversibilité pour des pH supérieurs à 4

On présente figure IV-21 et IV-22 les données expérimentales prouvant à la fois la réversibilité thermodynamique et cinétique de l'extraction du nickel par la EHO en milieu chlorure ($\text{pH} > 4$).

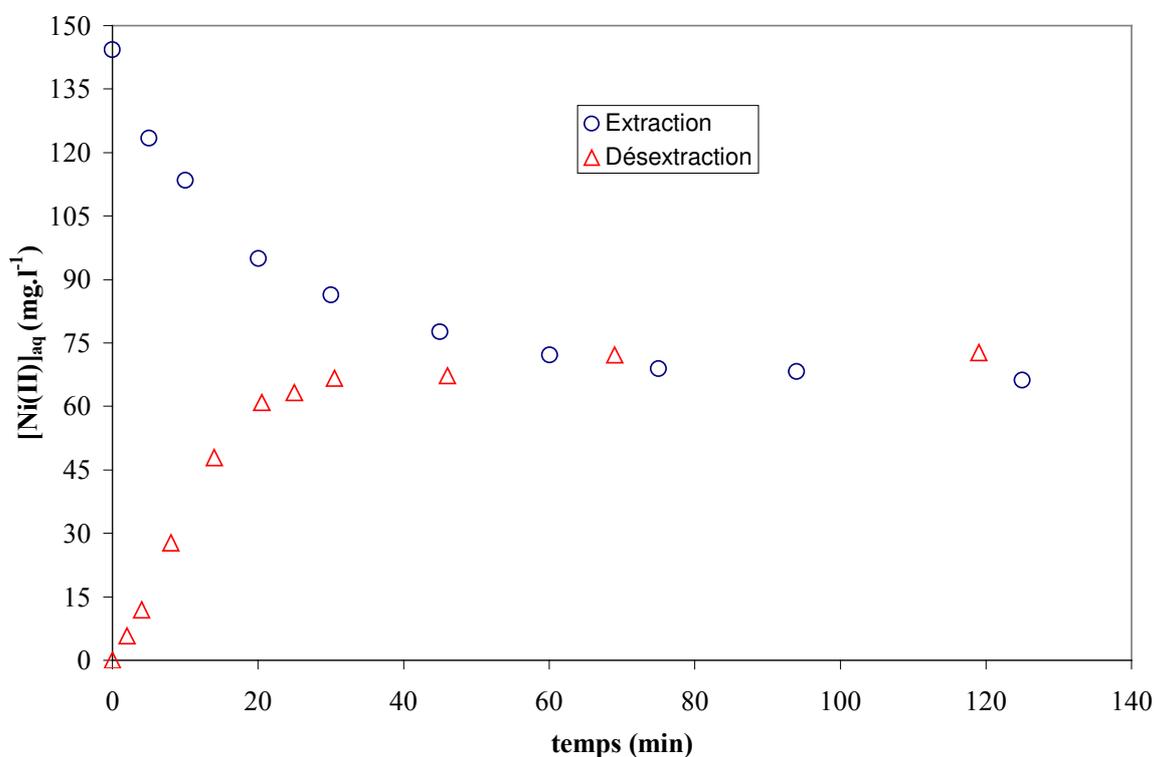


Figure IV-21 : Réversibilité thermodynamique ; $\text{pH}=6,2$; $[\text{EHO}]=0,295 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NaCl}]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; 677 tr.min^{-1} ; 24°C .

Extraction: $[\text{Ni}(\text{Cl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dés extraction: $[\text{Ni}_{\text{organique}}]=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

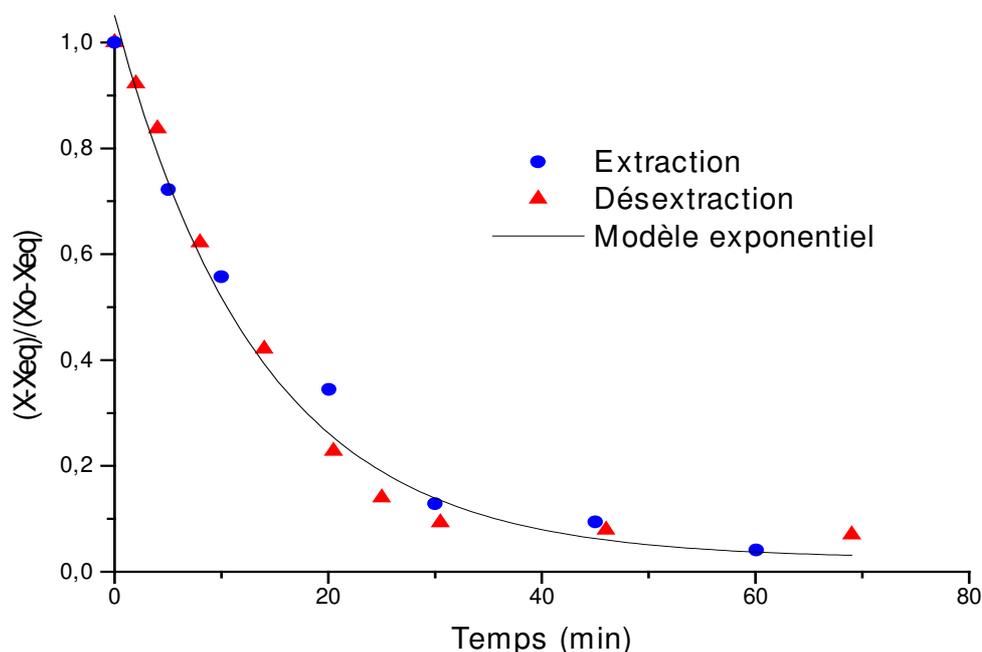


Figure IV-22 : Réversibilité cinétique. pH=6,2 ; [EHO]=0,295 mol.L⁻¹ ; [NaCl]=0,5 mol.L⁻¹ ; 677 tr.min⁻¹ ; 24°C. Extraction: [Ni(Cl₂).6H₂O]=2,5.10⁻³ mol.L⁻¹ Désextraction: [Ni_{organique}]=2,5.10⁻³ mol.L⁻¹

Réversibilité pour des pH inférieurs à 4

La figure IV-23 illustre les variations de la concentration du nickel dans la phase aqueuse à l'extraction et la à la désextraction ; la figure IV-24 correspond à l'évolution du pourcentage transféré associée. Il convient d'observer que la désextraction a été étudiée avec une phase organique conservée 12 h après sa préparation. Les figures IV-23 et IV-24 prouvent la réversibilité thermodynamique et cinétique du processus d'extraction.

Cependant et contre toute attente, on a pu constater que la réversibilité thermodynamique n'est pas atteinte avec une phase organique fraîchement préparée. Ce point mériterait d'autres études complémentaires.

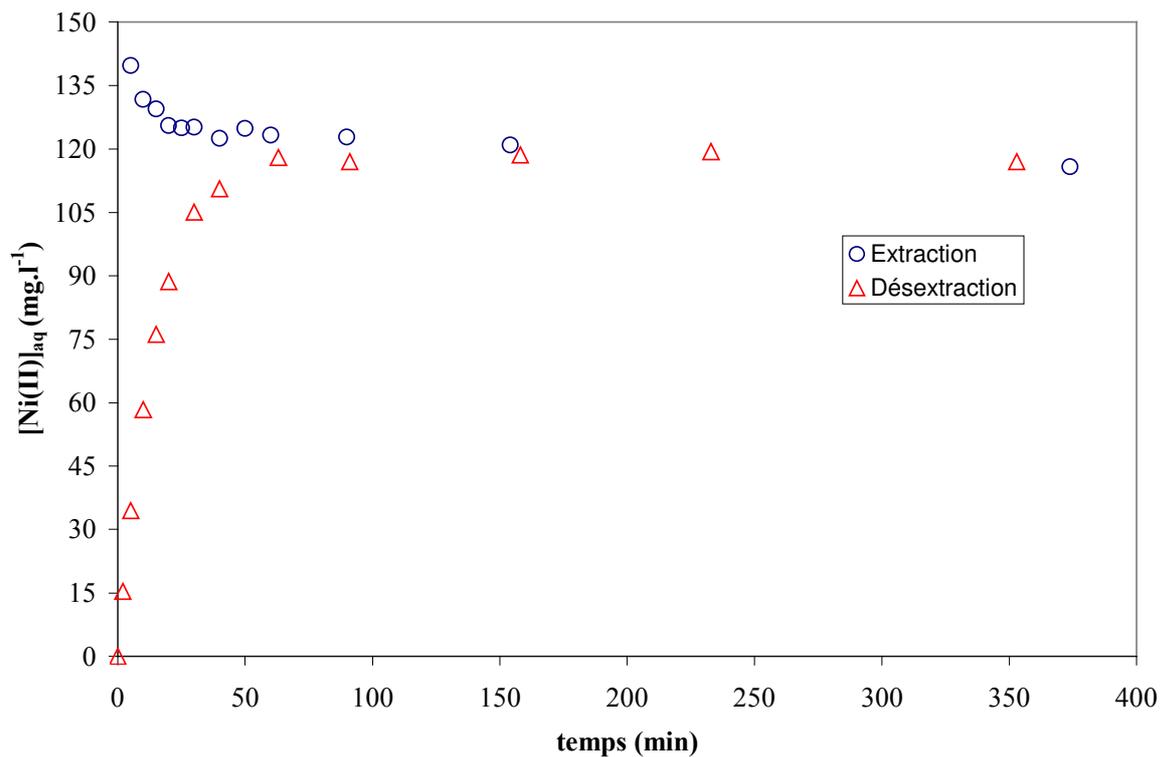


Figure IV-23 : Réversibilité thermodynamique. pH=1,0 ; [EHO]=0,295 mol.L⁻¹ ; [NaCl]=1,0 mol.L⁻¹ ; 677 tr.min⁻¹ ; 24°C. Extraction: [Ni(Cl₂).6H₂O]=2,5.10⁻³ mol.L⁻¹ Désextraction: [Ni_{organique}]=2,5.10⁻³ mol.L⁻¹

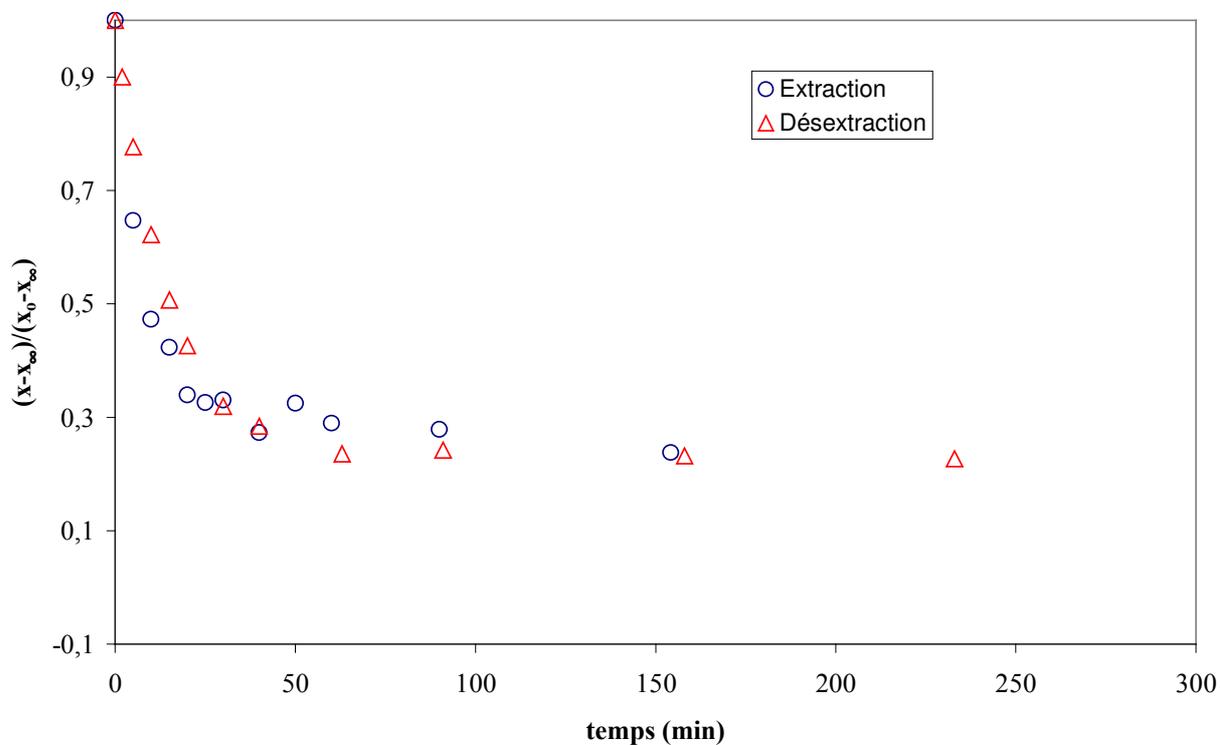


Figure IV- 24 : Réversibilité cinétique. pH=1,0 ; [EHO]=0,295 mol.L⁻¹ ; [NaCl]=1,0 mol.L⁻¹ ; 677 tr.min⁻¹ ; 24°C. Extraction: [Ni(Cl₂).6H₂O]=2,5.10⁻³ mol.L⁻¹ Désextraction: [Ni_{organique}]=2,5.10⁻³ mol.L⁻¹

La réversibilité thermodynamique et cinétique du processus d'extraction est ainsi admise quel que soit le domaine de pH étudié.

I.5.4.6. CONCLUSION

L'étude de l'extraction du nickel par l'oxime seule EHO en milieu chlorure a été conduite dans une cellule homothétique fortement agitée. L'influence des paramètres hydrodynamiques a permis de confirmer la nature chimique du régime de transfert pour une vitesse d'agitation supérieure à 650 tr/min, confortée par la forte valeur de l'énergie d'activation déduite de l'étude de l'influence de la température entre 15 et 40°C (Loi d'Arrhenius vérifiée).

L'étude de l'influence des paramètres chimiques a permis de confirmer :

- l'ordre 1 par rapport à la concentration aqueuse du métal.
- l'existence de deux mécanismes réactionnels selon le domaine d'acidité (pH < 4 et pH > 4).

La détermination des ordres partiels apparents du processus chimique par rapport aux concentrations des réactifs a été effectuée (Tableau IV-15) :

$$a \cdot k_A^g = k_1 [\text{EHO}]^m [\text{H}^+]^n [\text{Cl}^-]^p [\text{Ni}]^{(r-1)}$$

Tableau IV-5 : Récapitulatif des ordres partiels apparents en milieu chlorure.

Réactif ordre	Ni r	EHOmono m	H ⁺ n	Cl ⁻ p	E _{activation} (kJ.mol ⁻¹)
pH < 4	1	0	0	2	50,1 ± 1,9
pH > 4	1	1	-1/2	1	53,9 ± 6,7

Par ailleurs, quel que soit le domaine d'acidité considérée la réversibilité thermodynamique et cinétique du processus chimique a été démontrée.

L'ensemble des résultats peut être récapitulé en portant :

$$a \cdot k_A^g = \text{fonction} ([\text{EHO}]^m \cdot [\text{H}^+]^n \cdot [\text{Cl}^-]^p \cdot [\text{Ni}]^{(r-1)})$$

Les relations affines illustrées sur les Figures IV-25 et IV-26 confirment le bien-fondé des conclusions partielles établies. Les pentes correspondent aux constantes cinétiques des réactions $k_1 = a \cdot k_0$:

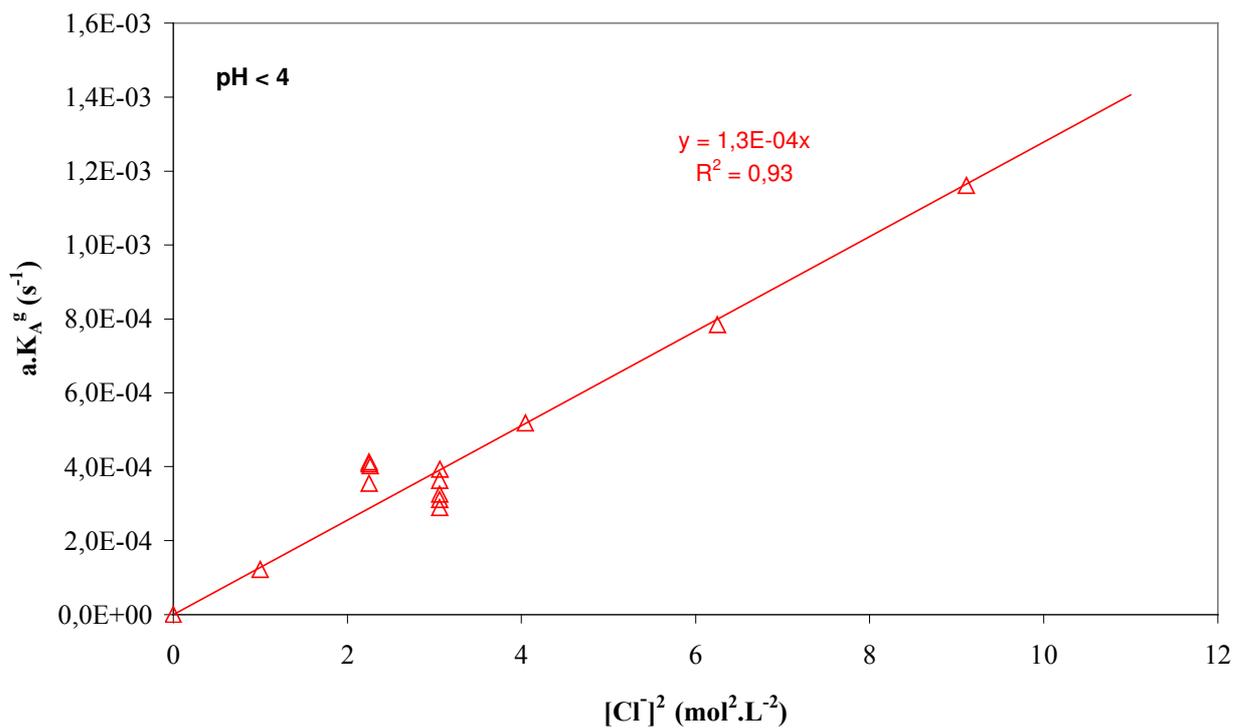


Figure IV-25 : Bilan cinétique en présence de chlorure de sodium, de EHO seule et d'un pH inférieur a 4.

La pente de la fonction $a.k_A^g = k_1 [EHO]^m [H^+]^n [Cl^-]^p [Ni]^{(r-1)}$ nous permet d'accéder à la valeur de k_1 :

$$k_1 = (1,3 \pm 0,5).10^{-4} (s^{-1}mol^2.L^{-2})$$

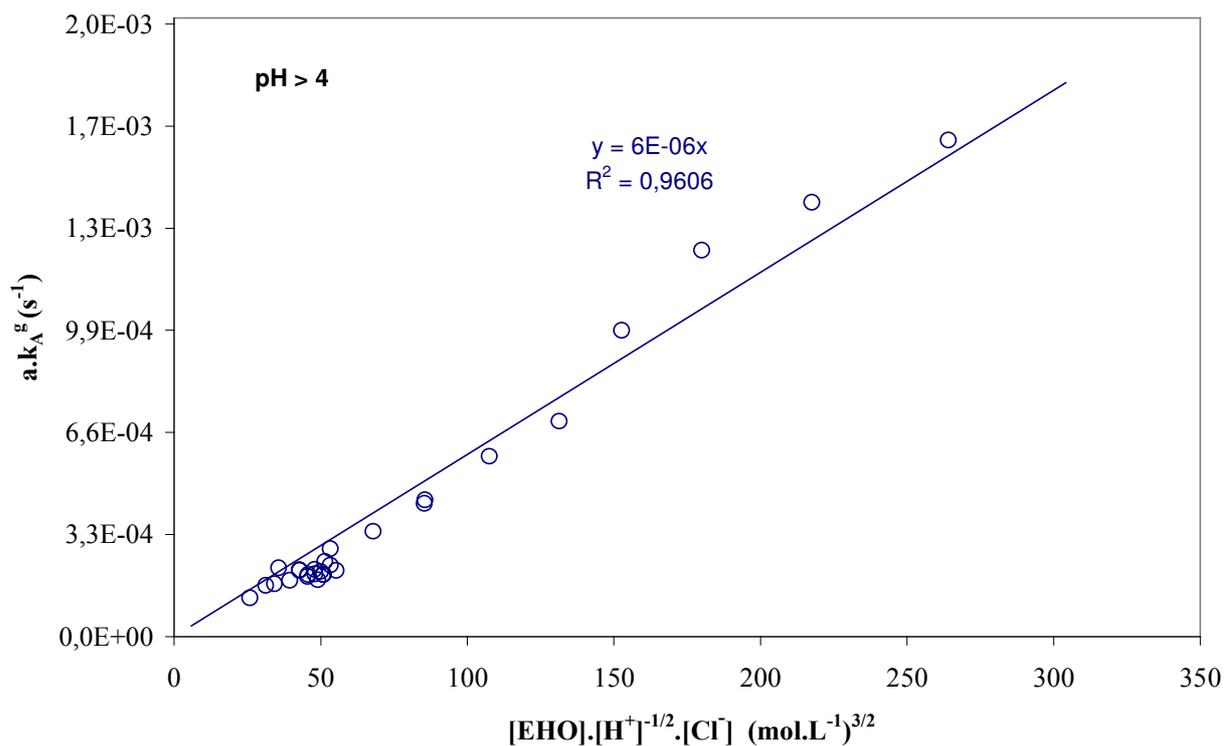


Figure IV- 26 : Bilan cinétique en présence de chlorure de sodium, de EHO seule et d'un pH supérieur a 4.

La valeur de la pente de la droite obtenue (Figure IV-26) permet d'atteindre la valeur de k_1 pour le milieu chlorure en présence de EHO seule et pour un pH supérieur a 4.

$$k_1 = (6,0 \pm 0,1).10^{-6} (mol.L^{-1})^{-3/2}.s^{-1}$$

I.6. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION DU NICKEL PAR UN MELANGE (EHO + D₂EHPA)

Comme la cinétique d'extraction du nickel par le mélange oxime - acide organophosphoré est rapide, deux techniques d'étude cinétique ont été sélectionnées : la cellule homothétique fortement agitée et la cellule à aire interfaciale constante (cellule Armollex).

I.6.1. ETUDE DANS LA CELLULE HOMOTHETIQUE FORTEMENT AGITEE

I.6.1.1. REGIME DE TRANSFERT

Tout comme pour l'extraction par l'oxime seule, nous avons vérifié l'atteinte du régime chimique de transfert pour des vitesses d'agitation supérieures à 650 tr/min. La vitesse nominale choisie a été fixée à 700 tr.min⁻¹. L'influence de la température est décrite par la loi d'Arrhenius et est illustrée sur la FigureIV-27 :

$$\ln(ak_A^g) = -\frac{E_a}{RT} + \text{Constante}$$

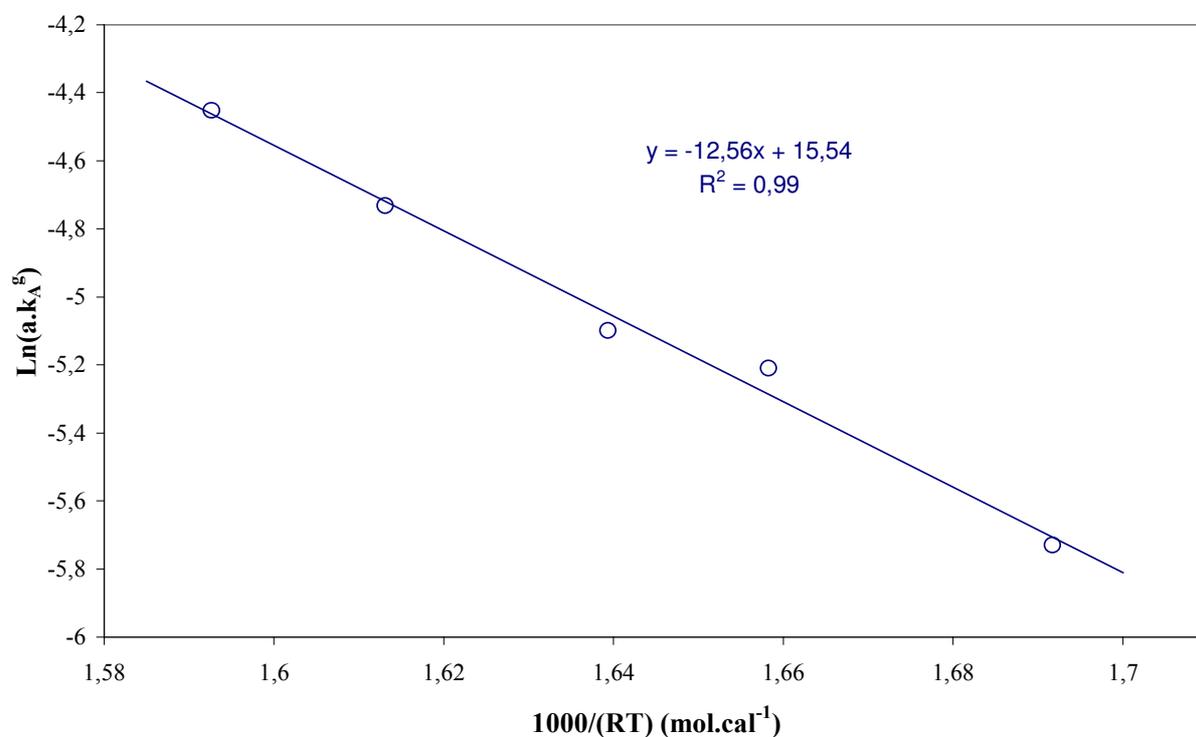


Figure IV- 27 : Diagramme d'Arrhenius. [EHO]=0,5 mol.L⁻¹ ; [D₂EHPA]=0,2 mol.L⁻¹ ; [Ni(NO₃)₂]=3,35.10³ mol.L⁻¹ ; [NH₄NO₃]=0,2 mol.L⁻¹ ; pH=1,16 ; vit=700 tr.min⁻¹.

La forte valeur de l'énergie d'activation atteste de la nature chimique du processus :

$$E_{\text{act}} = (52,5 \pm 8,7) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

I.6.1.2. ETUDE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

On adopte la même méthodologie que pour les autres études de la cinétique chimique. Par ailleurs, comme l'étude thermodynamique a montré l'absence d'influence de la nature du milieu aqueux, nous nous sommes limités à la seule utilisation du nitrate d'ammonium.

Sauf indications contraires, les conditions expérimentales « nominales » sont :

Phase organique : $[\text{EHO}] = 0,507 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,23 \text{ mol.L}^{-1}$ (dodécane)

Phase aqueuse : $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH}=1,0$

Vitesse d'agitation : 700 tr.min^{-1}

Température : 24°C

Le coefficient volumique global de transfert se réduit à sa composante chimique et s'écrit :

$$k_A^g = k_1 [\text{HOx}]^m [\text{D}_2\text{EHPA}]^q [\text{H}^+]^n [\text{NH}_4^+]^p [\text{Ni}]^{(r-1)}$$

I.6.1.2.a ORDRE PARTIEL PAR RAPPORT A LA CONCENTRATION DU NICKEL(II)

Seule la concentration aqueuse en nickel a été modifiée entre 325 et 622 mg.L^{-1} . Les résultats sont illustrés sur la figure IV-28.

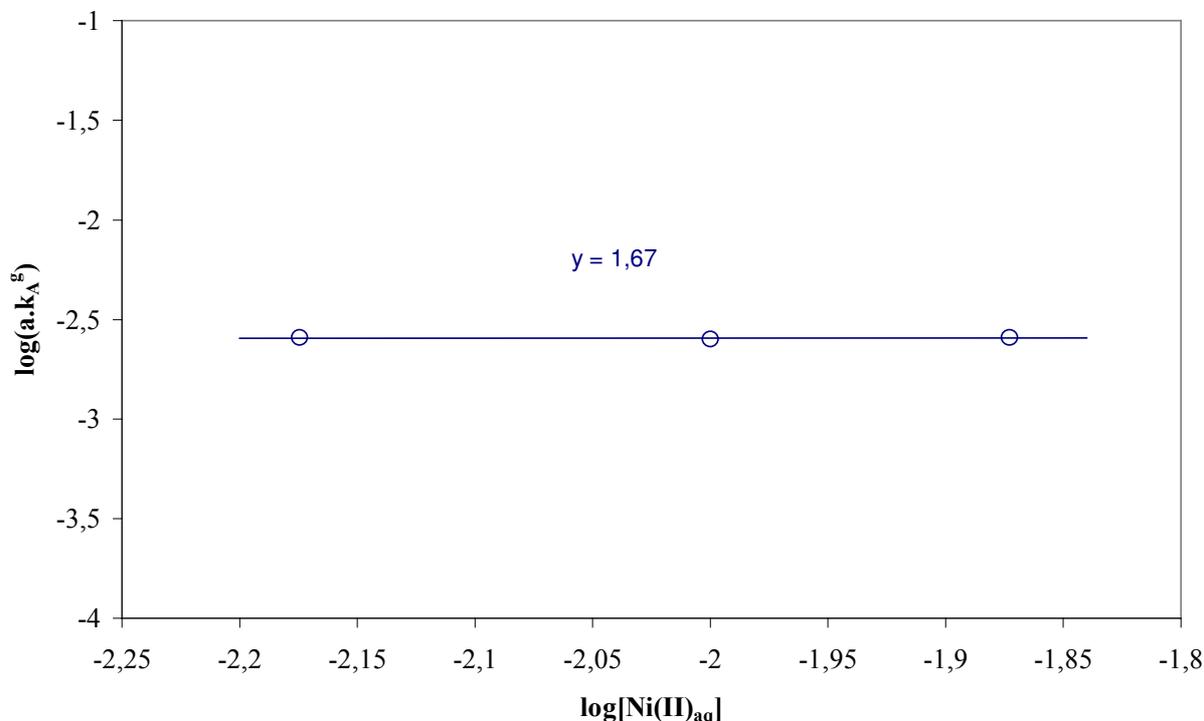


Figure IV- 28 : Influence de la concentration aqueuse du nickel(II) sur le coefficient volumique global de transfert. $[\text{EHO}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,04$; $\text{vit} = 700 \text{ tr.min}^{-1}$; 24°C .

Comme attendu, la cinétique chimique est du premier ordre par rapport à la concentration aqueuse en nickel :

$$r = 1$$

I.6.1.2.b INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO

A cet effet, nous n'avons fait varier que la concentration d'oxime de 0,195 mol.L⁻¹ à 0,51 mol.L⁻¹. Les résultats sont présentés sur la figure IV-29.

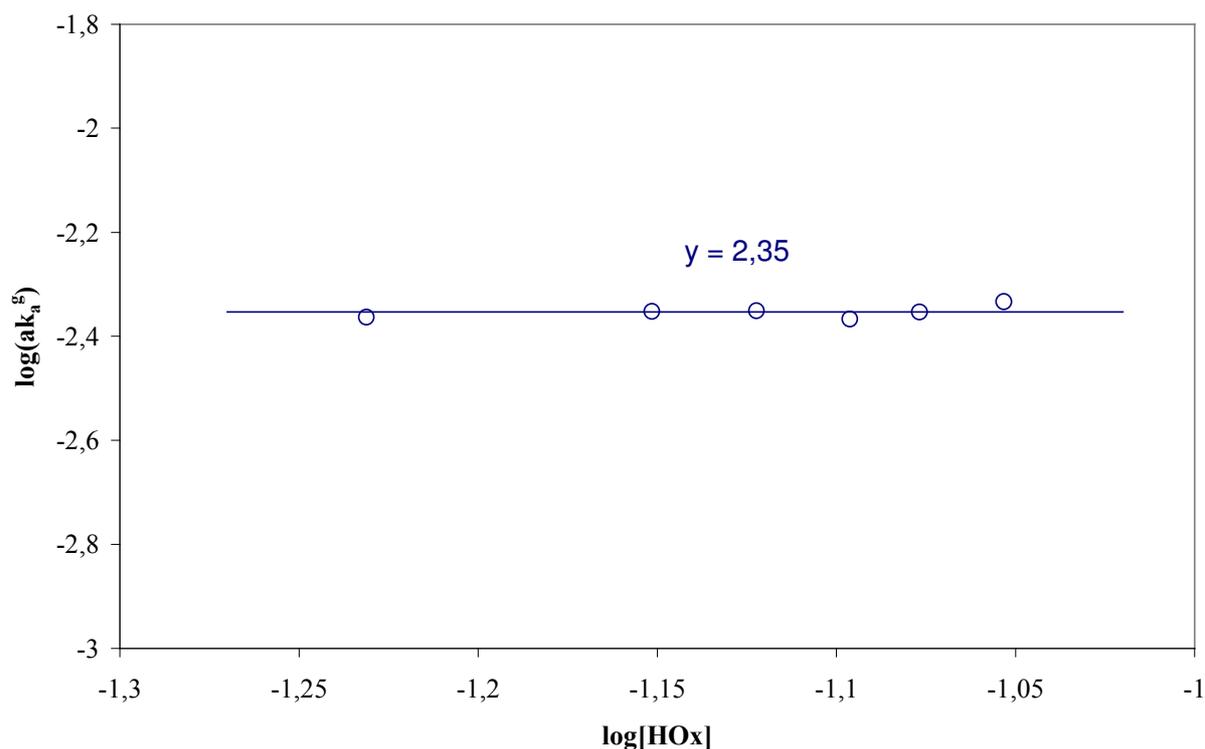


Figure IV-29 : Influence de la concentration en EHO, sous sa forme monomère HOx, sur la cinétique de transfert du nickel(II). $[D_2EHPA]=0,24 \text{ mol.L}^{-1}$; $[Ni(NO_3)_2]=3,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[NH_4NO_3]=0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $pH=1,10$; $vit=700 \text{ tr.min}^{-1}$; 24°C .

La pente de la droite obtenue est nulle suggérant un ordre partiel apparent de 0 par rapport à l'oxime :

$$m = 0$$

I.6.1.2.c INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN D₂EHPA

Seule la concentration en D₂EHPA varie entre 0,1 et 0,58 mol.L⁻¹. On obtient la droite présentée figure IV-30.

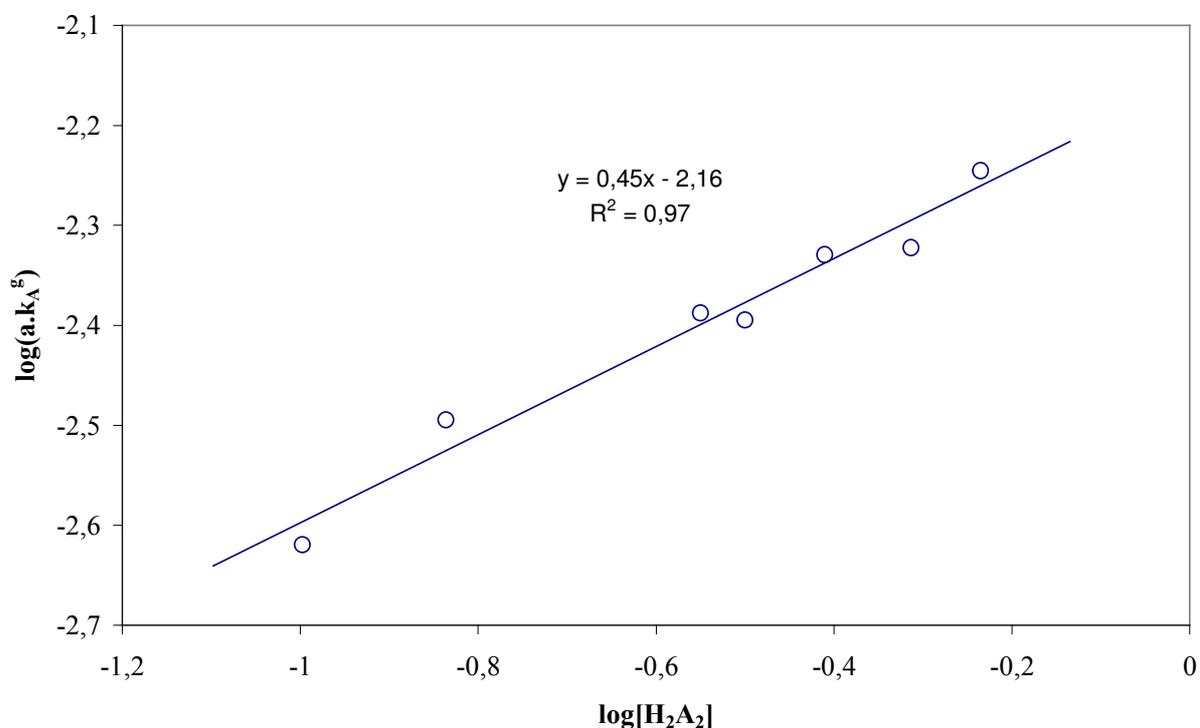


Figure IV-30 : influence de la concentration en D₂EHPA (H₂A₂) sur le coefficient de transfert k_A^g . [EHO]=0,5 mol.L⁻¹; [Ni(NO₃)₂]=3,35.10⁻³ mol.L⁻¹; [NH₄NO₃]=0,2 mol.L⁻¹; pH=1,16; vit=700 tr.min⁻¹; 24°C.

L'ordre apparent est curieusement de $\frac{1}{2}$ par rapport à la concentration en D₂EHPA sous sa forme dimère H₂A₂, prouvée comme étant majoritaire en présence du diluant apolaire. Il est donc tout à fait judicieux de se référer aux concentrations de l'espèce monomère du D₂EHPA (Equation III-19). Les résultats sont illustrés sur la figure IV-31.

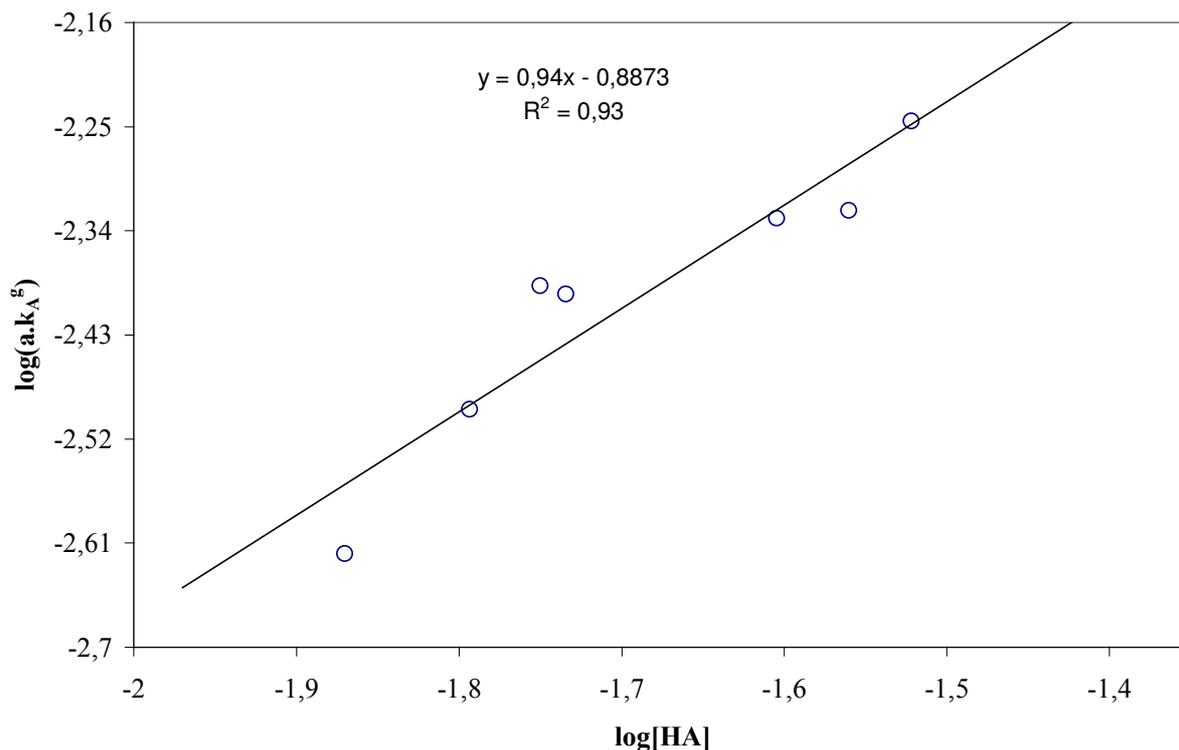


Figure IV-31 : influence de la concentration en D₂EHPA monomère (HA) sur le coefficient de transfert k_A^g .
 [EHO]=0,5 mol.L⁻¹; [Ni(NO₃)₂]=3,35.10⁻³ mol.L⁻¹; [NH₄NO₃]=0,2 mol.L⁻¹; pH=1,16; vit=700 tr.min⁻¹; 24°C.

La linéarité de la courbe atteste de la validité de l'approche. La valeur expérimentale de sa pente ($1,05 \pm 0,09$) permet d'affirmer que l'ordre partiel apparent par rapport à la concentration en D₂EHPA sous sa forme monomère est :

$$q = 1$$

I.6.1.2.d INFLUENCE DU PH

L'influence du pH est portée sur la figure IV-32.

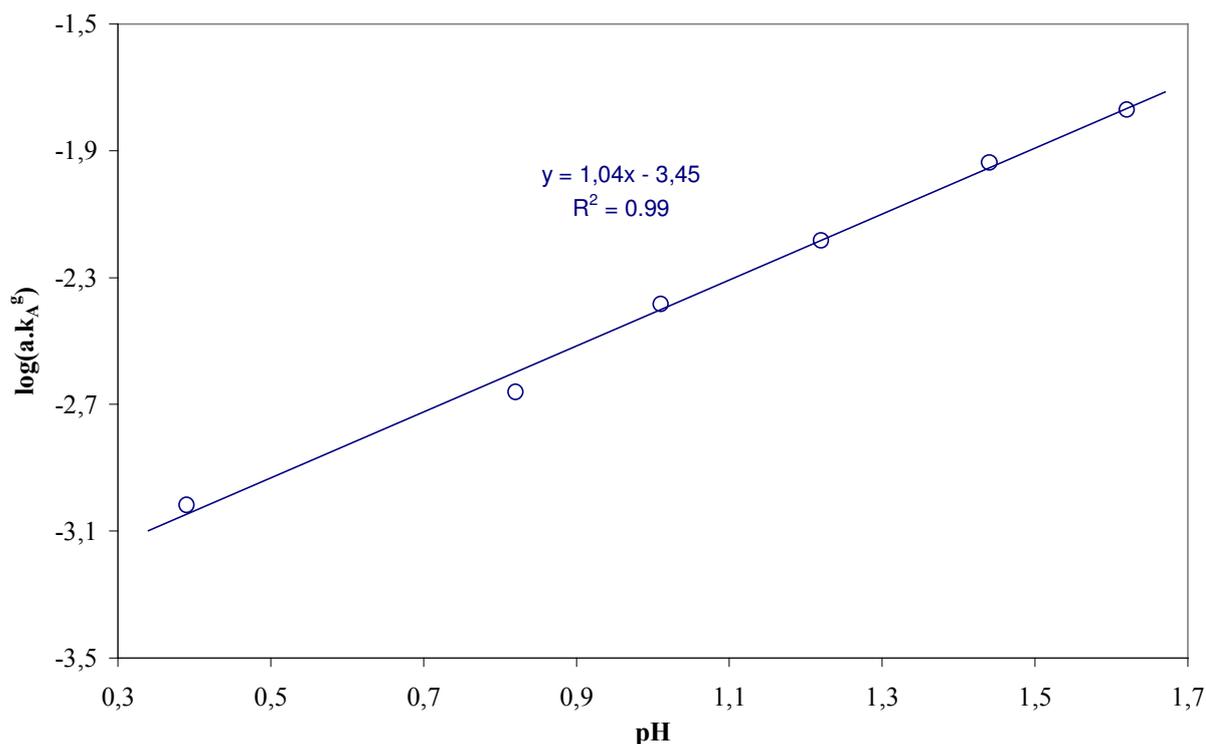


Figure IV-32 : Influence du pH sur le coefficient de transfert k_A^g . $EHO=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$; $[D_2EHPA]=0,24 \text{ mol.L}^{-1}$; $[Ni(NO_3)_2]=3,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[NH_4NO_3]=0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; vit=700 tr.min⁻¹ ; 24°C.

Etant donnée la valeur expérimentale de la pente de la droite ($1,04 \pm 0,08$), l'ordre partiel apparent par rapport aux protons est donc :

$$n = -1$$

I.6.1.3. ETUDE DE LA REVERSIBILITE DE LA REACTION CHIMIQUE

L'égalité des coefficients de distribution du métal à l'équilibre obtenue à l'extraction et à la dés extraction démontre la réversibilité thermodynamique du processus (Tableau IV-6). L'évolution du pourcentage transféré à l'extraction et à la dés extraction en fonction du temps prouve la réversibilité cinétique du phénomène (figure IV-33).

Tableau IV-6 : Réversibilité thermodynamique.

	Coefficient de distribution (D)
Extraction	2,60
Dés extraction	2,49

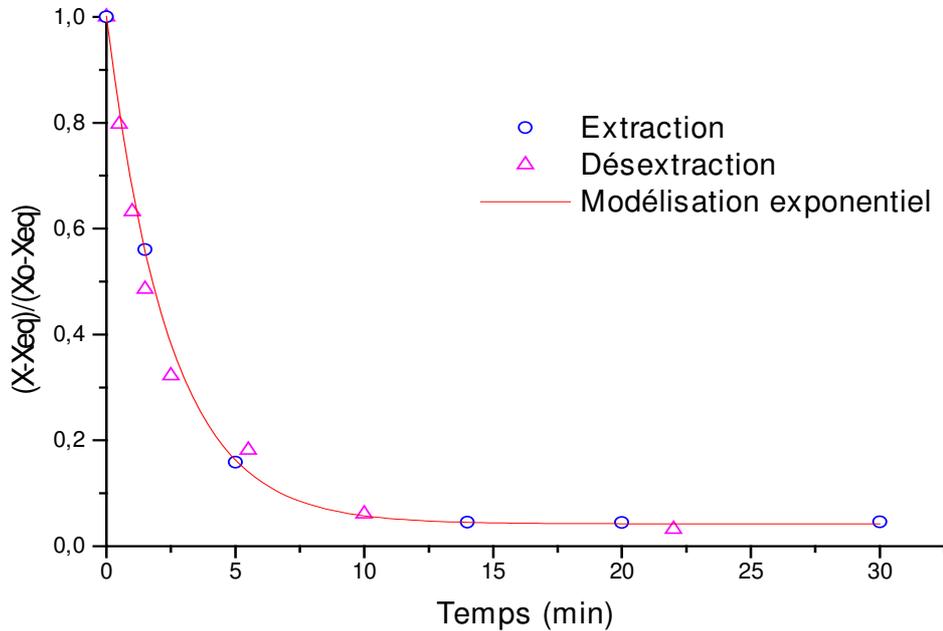


Figure IV-33 : Réversibilité cinétique de l'extraction du nickel par le mélange EHO-D₂EHPA. [EHO]=0,50 mol.L⁻¹ ; [D₂EHPA]=0,294 mol.L⁻¹ ; [NH₄NO₃]=0,5 mol.L⁻¹ ; mol.L⁻¹ ; pH=0,82 ; 700 tr.min⁻¹ ; 24°C.

Extraction : [Ni(NO₃)₂]=3,35.10⁻³

Désextraction : [Ni_{organique}]=3,35.10⁻³ mol.L⁻¹

I.6.1.4. CONCLUSION

L'étude de l'extraction du nickel par le mélange (EHO + D₂EHPA) en cellule homothétique fortement agitée a été entreprise. L'influence des paramètres hydrodynamiques a permis de confirmer la nature chimique du régime de transfert (650 tr/min – 700 tr/min), confortée par la forte valeur de l'énergie d'activation (52,5 ± 8,7 kJ/mol) déduite de l'étude de l'influence de la température entre 24 et 43°C.

L'étude de l'influence des paramètres chimiques a permis de confirmer l'ordre 1 par rapport à la concentration aqueuse du métal et d'identifier les ordres partiels apparents par rapport aux concentrations des autres réactifs :

$$a k_A^g = k_1 [\text{HOx}]^m [\text{H}^+]^n [\text{HA}]^q [\text{NO}_3^-]^p [\text{Ni}]^{(r-1)}$$

avec :

Ni r	HOx m	HA n	NO ₃ ⁻ p	H+ n
1	0	1	0	-1

soit :

$$a k_A^g = k_1 [(\text{D}_2\text{EHPA})_m]^1 [\text{H}^+]^{-1} [(\text{EHO})_m]^1$$

Par ailleurs, la réversibilité thermodynamique mais également cinétique du processus a été démontrée.

Pour récapituler cet ensemble de résultats, on porte $\{ a \cdot k_A^g \}$ en fonction de $[(D_2EHPA)_m]^1 \cdot [H^+]^{-1}$ toute expérience confondue (Figure IV-34).

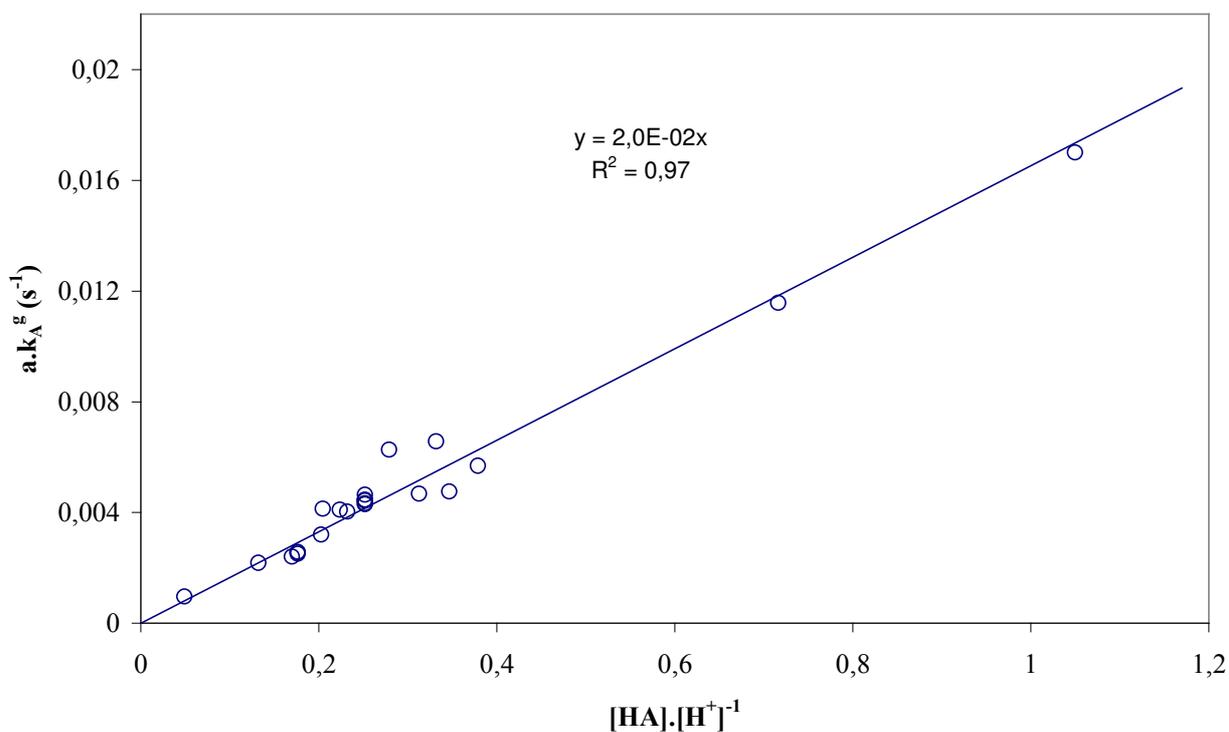


Figure IV-34 : Bilan cinétique en cellule « homothétique » en présence de D₂EHPA et EHO.

La pente de la droite obtenue figure IV-34 permet d'atteindre la valeur de k_1 :

$$k_1 = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}.$$

I.7. ETUDE DANS LA CELLULE A AIRE INTERFACIALE CONSTANTE (ARMOLLEX)

Contrairement à la cellule fortement agitée, il ne nous est pas possible techniquement d'intervenir pour réajuster un paramètre chimique, tel que le pH, en cours de manipulation. Tous les ingrédients chimiques nécessaires sont introduits initialement et l'on ne peut que procéder à des prises d'échantillons échelonnées dans le temps jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. En revanche, cette technique a le grand avantage de nous permettre d'accéder directement au coefficient de transfert global k_A^g , puisque l'aire interfaciale est fixée.

I.7.1. REGIME DE TRANSFERT

I.7.1.1. INFLUENCE DES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES

Afin de s'assurer de l'atteinte du régime chimique et de comparer accessoirement les résistances diffusionnelles aqueuse et organique, il est d'usage de conduire trois types de campagnes d'essais :

Essais à même vitesse d'agitation des deux phases ($\omega_{aq} = \omega_{org}$).

Essais à ω_{aq} constante et ω_{org} variable.

Pour ces essais, les conditions chimiques sont fixées :

$[EHO] = 0,67 \text{ mol.L}^{-1}$; $[D_2EHPA] = 0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dodécane
 $[NH_4NO_3] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$; pH = 1,6

Le choix d'un milieu aussi acide permet de maintenir le pH pratiquement constant pendant la durée des essais.

Essais à $\omega_{aq} = \omega_{org}$

L'évolution du coefficient global de transfert en fonction de la vitesse d'agitation des deux phases est illustrée sur la figure IV-35.

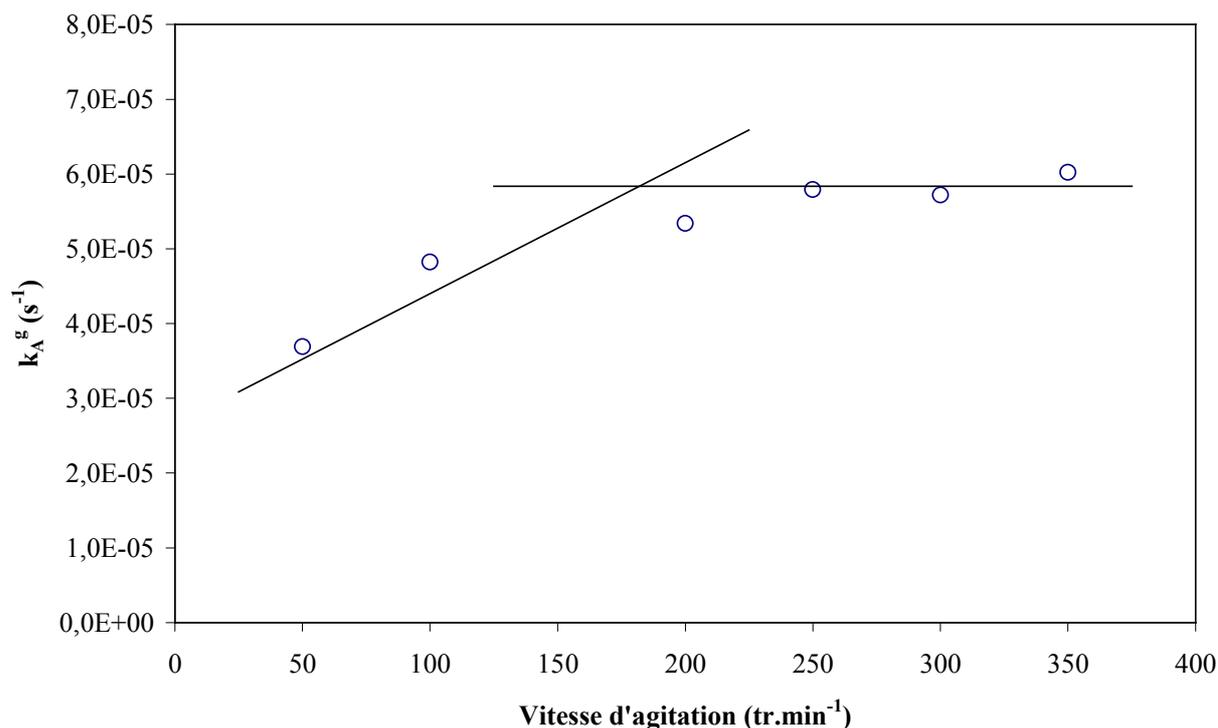


Figure IV-35 : Coefficient de transfert en fonction de la vitesse d'agitation des phases aqueuse et organique. $\omega_{aq} = \omega_{org}$; [EHO]=0,67 M ; [D₂EHPA]=0,33 M ; pH=1,6 ; 24°C.

L'allure de la courbe est tout à fait classique ; on y observe trois domaines ($\omega_{aq} = \omega_{org} = \omega$) :

- $\omega < 200 \text{ tr.min}^{-1}$: la croissance du coefficient global de transfert est directement imputable à l'existence d'une composante diffusionnelle résiduelle,
- $\omega > 350 \text{ tr.min}^{-1}$: domaine d'instabilité de l'interface par l'apparition d'un vortex, ne permettant pas une exploitation simple et sans équivoque des résultats.
- [200 – 350 tr.min⁻¹] : palier, généralement imputable à l'atteinte du régime chimique ; toutefois, il est nécessaire de s'en assurer dans la mesure où l'inefficacité de l'agitation par effet de « glissement » (« *slip effect* ») pourrait également conduire à un palier apparent ne correspondant pas forcément à l'élimination des limitations diffusionnelles.

Essais à ω_{org} variable et ω_{aq} constant

L'évolution du coefficient global de transfert en fonction de la vitesse d'agitation de la phase organique ω_{org} , tout en maintenant celle de la phase aqueuse ω_{aq} constante, est illustrée sur la figure IV-36.

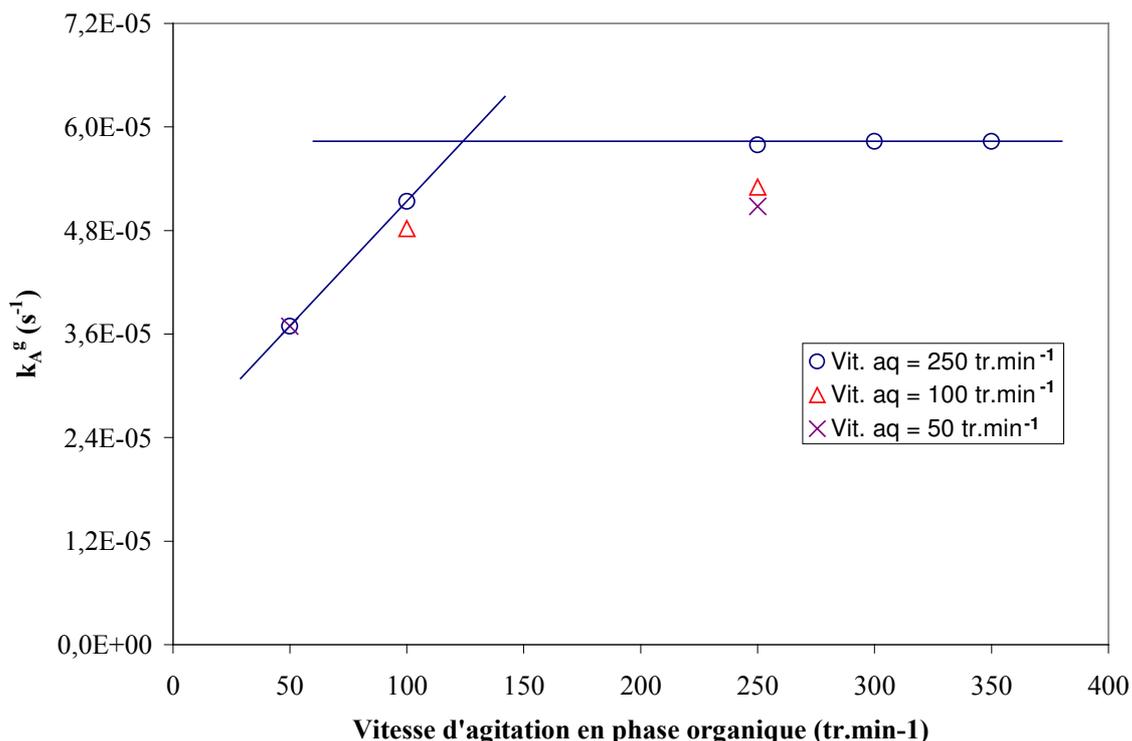


Figure IV- 36 : Coefficient de transfert en fonction de la vitesse d'agitation de la phase organique. ω_{aq} = constante ; [EHO]=0,67 M ; [D₂EHPA]=0,33 M ; pH=1.6.

Tout d'abord lorsque la vitesse en phase aqueuse est constante et que la vitesse de la phase organique varie, on constate que le coefficient de transfert passe d'une valeur de $2,22 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ pour une vitesse de 50 tr.min^{-1} à une valeur de $3,47 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ pour une vitesse de 250 tr.min^{-1} . On peut donc affirmer qu'il existe une résistance au transfert en phase organique.

Dans le même temps lorsque la vitesse d'agitation en phase organique est constante - la vitesse en phase organique est suffisante pour éliminer la résistance diffusionnel- et que la vitesse en phase aqueuse varie, on observe alors que le coefficient évolue aussi de $6,0 \cdot 10^{-5}$ pour une vitesse de 100 tr.min^{-1} à $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ pour une vitesse de 250 tr.min^{-1} . On est donc en mesure d'affirmer qu'il existe aussi une résistance au transfert en phase aqueuse.

En conclusion, on constate que la résistance au transfert est principalement située en phase organique.

Pour la suite de nos travaux, nous choisirons une vitesse d'agitation identique en phase aqueuse et organique égale à 270 tr.min^{-1} . Cette vitesse semble un bon compromis entre le souhait de travailler en régime chimique tout en ayant une interface stable et plane.

I.7.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les paramètres hydrodynamiques et chimiques sont choisis de telle sorte que le palier « chimique » soit atteint :

- Hydrodynamique : $\omega_{aq} = \omega_{org} = 270 \text{ tr.min}^{-1}$
- Chimie : $[\text{EHO}] = 0,38 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,258 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$; pH = 1,0

L'influence de la température a été étudiée entre 15 et 45°C et les résultats sont illustrés sur la Figure IV-37.

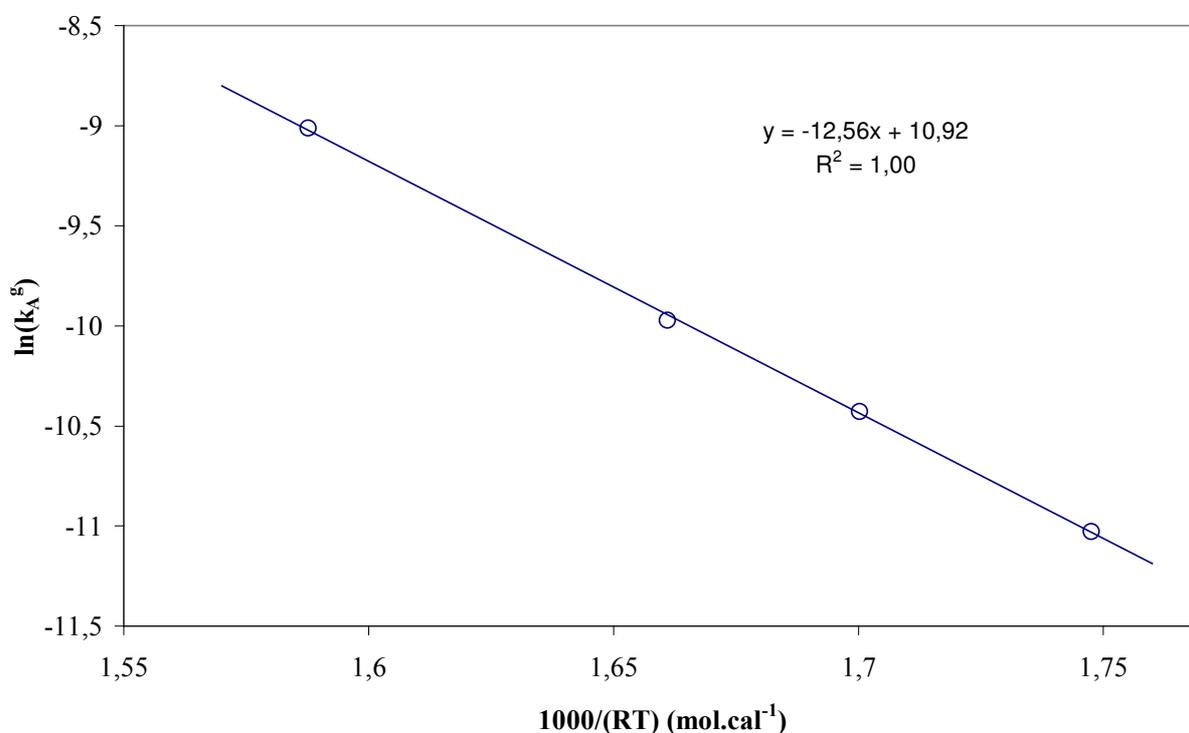


Figure IV-37 : Influence de la température sur le coefficient global de transfert. [EHO]=0,38 mol.L⁻¹, [D₂EHPA]=0,258 mol.L⁻¹; [NH₄NO₃]=0,2 mol.L⁻¹; pH=1,0; Vit_{aq}=Vit_{org}=250 tr.min⁻¹; 24°C.

La linéarité de la courbe atteste de la validité de la loi d'Arrhenius. La valeur de la pente correspond à l'énergie d'activation du processus :

$$E_{\text{act}} = (52,5 \pm 2,4) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Egale à celle obtenue en cellule homothétique fortement agitée, cette forte valeur de l'énergie d'activation prouve la nature chimique du palier.

I.8. ETUDE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE

Les conditions hydrodynamiques étant fixées pour s'affranchir des limitations diffusionnelles ($\omega_{\text{aq}} = \omega_{\text{org}} = 250 \text{ tr.min}^{-1}$), le coefficient global de transfert se réduit à sa seule composante chimique :

$$k_A^g = k_0 [\text{HOx}]^m [\text{H}^+]^n [(\text{D}_2\text{EHPA})_{\text{mono}}]^q [\text{NO}_3^-]^p [\text{Ni}]^{(r-1)}$$

Après avoir vérifié que, comme prévu, la réaction est belle et bien du premier ordre par rapport à la concentration aqueuse du métal ($r=1$), et que les nitrates n'ont pas d'influence ($p=1$), nous avons procédé à la détermination des ordres partiels apparents du processus

chimique en adoptant la même procédure que celle préconisée pour la cellule homothétique fortement agitée.

Sauf indications contraires, les conditions expérimentales nominales sont :

Hydrodynamique : $\omega_{\text{aq}} = \omega_{\text{org}} = 270 \text{ tr.min}^{-1}$
 Physico-chimie : $[\text{EHO}] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,23 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,0$
 $T = 24^\circ\text{C}$

I.8.1. INFLUENCE DE L'OXIME

Seule la concentration en oxime EHO varie entre 0,29 et 0,58 mol.L⁻¹, les autres paramètres sont gardés constants. Les résultats sont illustrés sur la Figure IV-38.

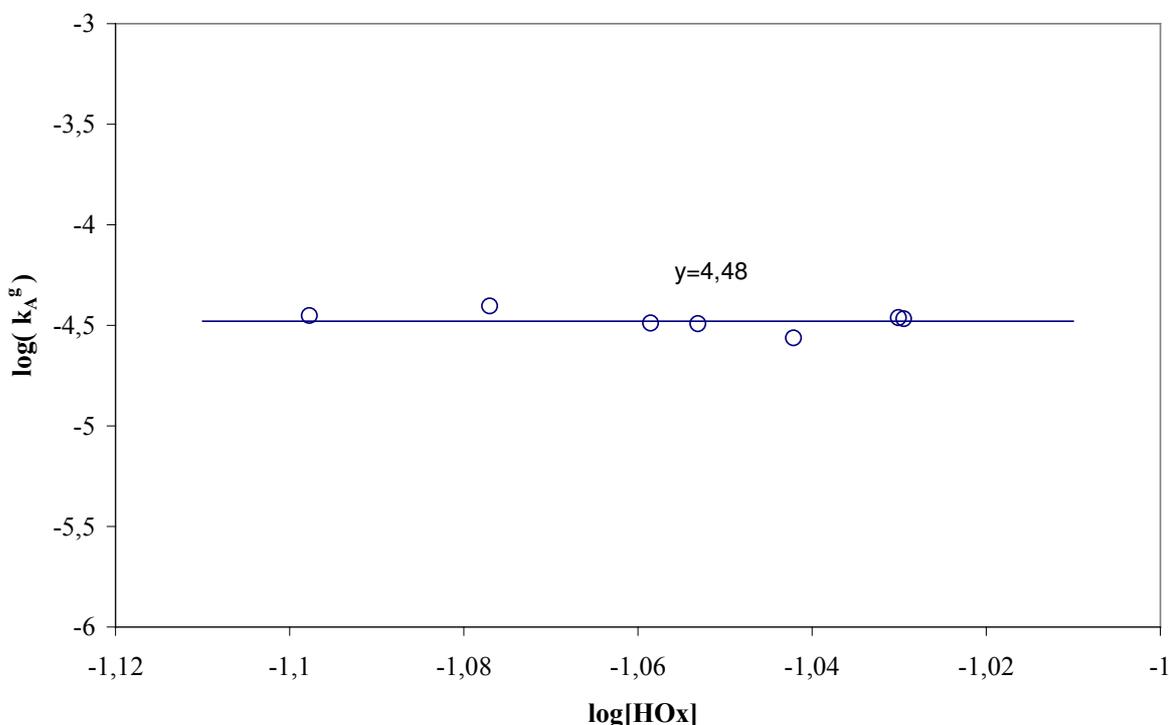


Figure IV-38 : Coefficient de transfert en fonction de la concentration en EHO dans la phase organique. $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,23 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,0$; $\text{vit}_{\text{aq}} = \text{vit}_{\text{org}} = 270 \text{ tr.min}^{-1}$; $T = 24^\circ\text{C}$.

La pente de la droite est nulle et suggère un ordre partiel apparent de 1 par rapport à HOx.

$$m = 0$$

I.8.2. INFLUENCE DU D₂EHPA

Les conditions expérimentales étant nominales, nous n'avons fait varier que la concentration en D₂EHPA de 0,1 à 0,59 mol.L⁻¹. Les résultats sont présentés sur la figure IV-39 sous forme logarithmique.

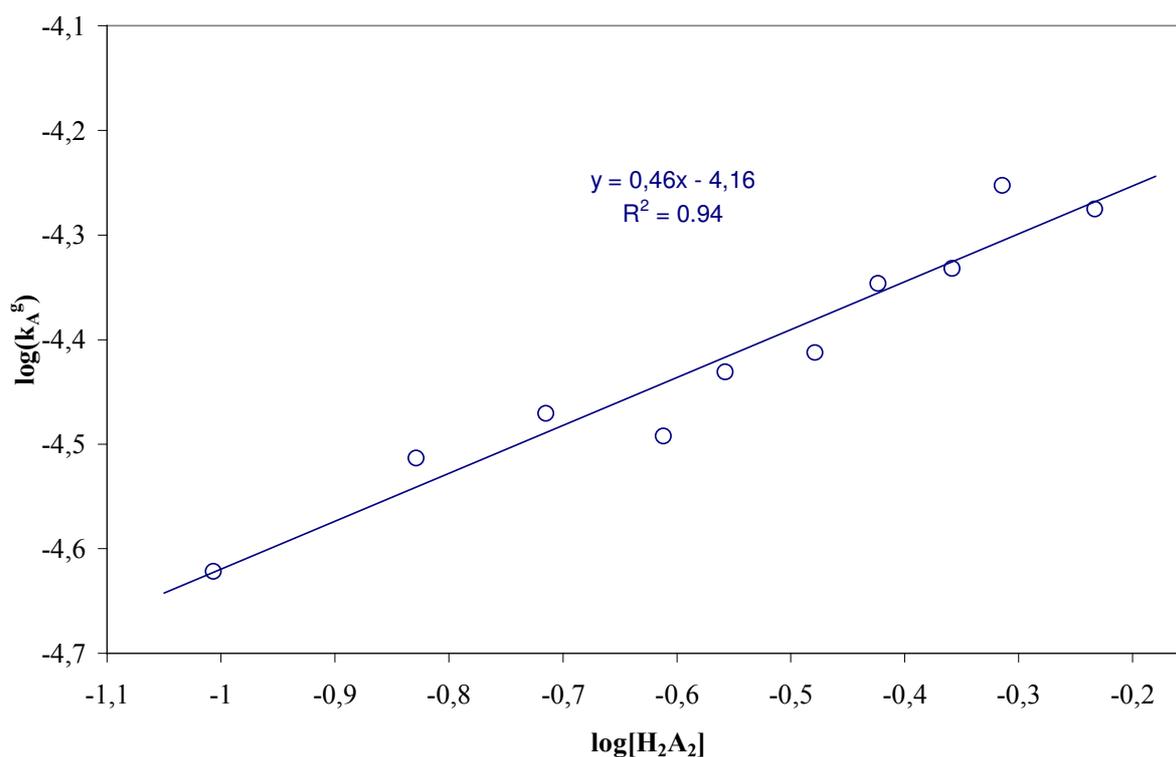


Figure IV-39 : Coefficient de transfert en fonction de la concentration totale en D₂EHPA. [EHO]=0,50 mol.L⁻¹, [NH₄NO₃]=0,2 mol.L⁻¹, pH=1,0 ; vit_{aq}=Vit_{org}=270 tr.min⁻¹ ; T=24°C

L'ordre apparent est comme dans le cas de la cellule homothétique de $\frac{1}{2}$. Il est donc encore une fois tout à fait judicieux de se référer aux concentrations de l'espèce monomère du D₂EHPA. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-40.

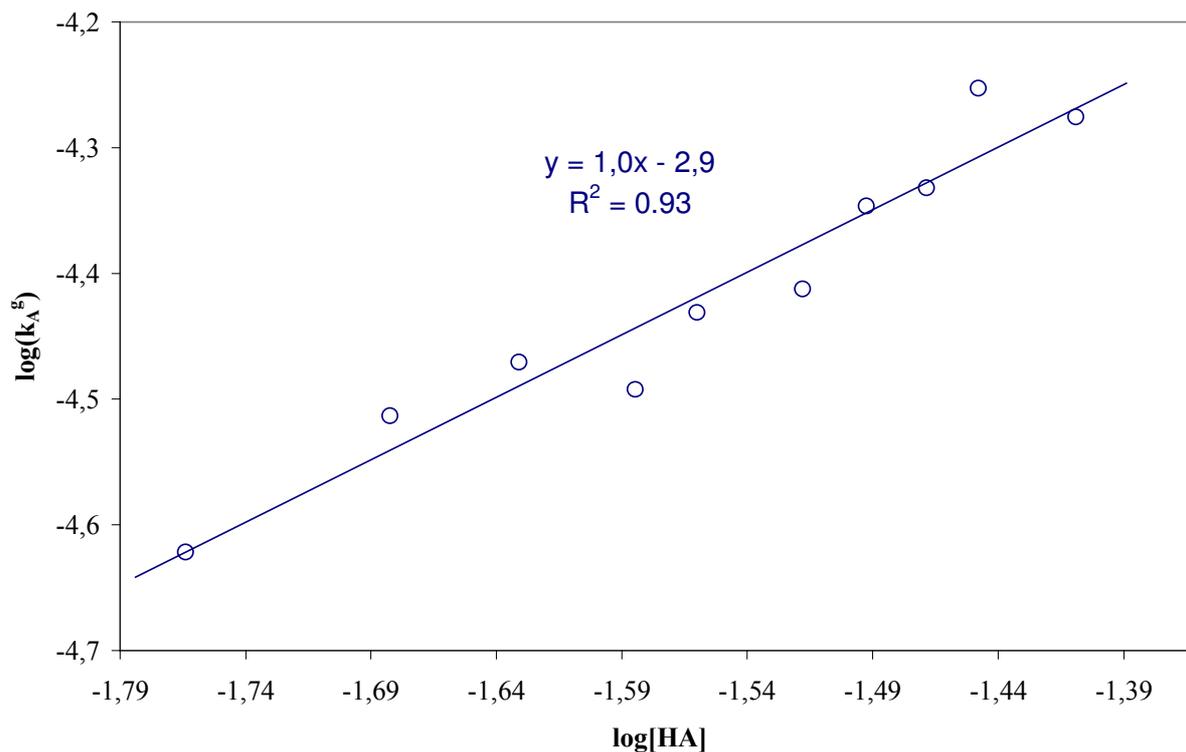


Figure IV-40 : Coefficient de transfert en fonction de la concentration en D₂EHPA monomère, [EHO]=0,50 mol.L⁻¹ ; [NH₄NO₃]=0,2 mol.L⁻¹ ; vit_{aq}=Vit_{org}=270 tr.min⁻¹ ; pH=1,0 ; T=24°C

En toute logique, la pente vaut 1 : l'ordre partiel par rapport à l'espèce monomère D₂EHPA est :

$$p = 1$$

I.8.3. INFLUENCE DU pH

Comme nous l'avons signalé, l'ajustement du pH en cours d'essai n'est pas techniquement possible dans la cellule Armollex utilisée, nous avons volontairement restreint l'étude aux relativement fortes acidités pour pouvoir négliger les variations de pH conséquentes à l'extraction. Le domaine de pH exploré est [0,48 – 1,27] (Figure IV-41).

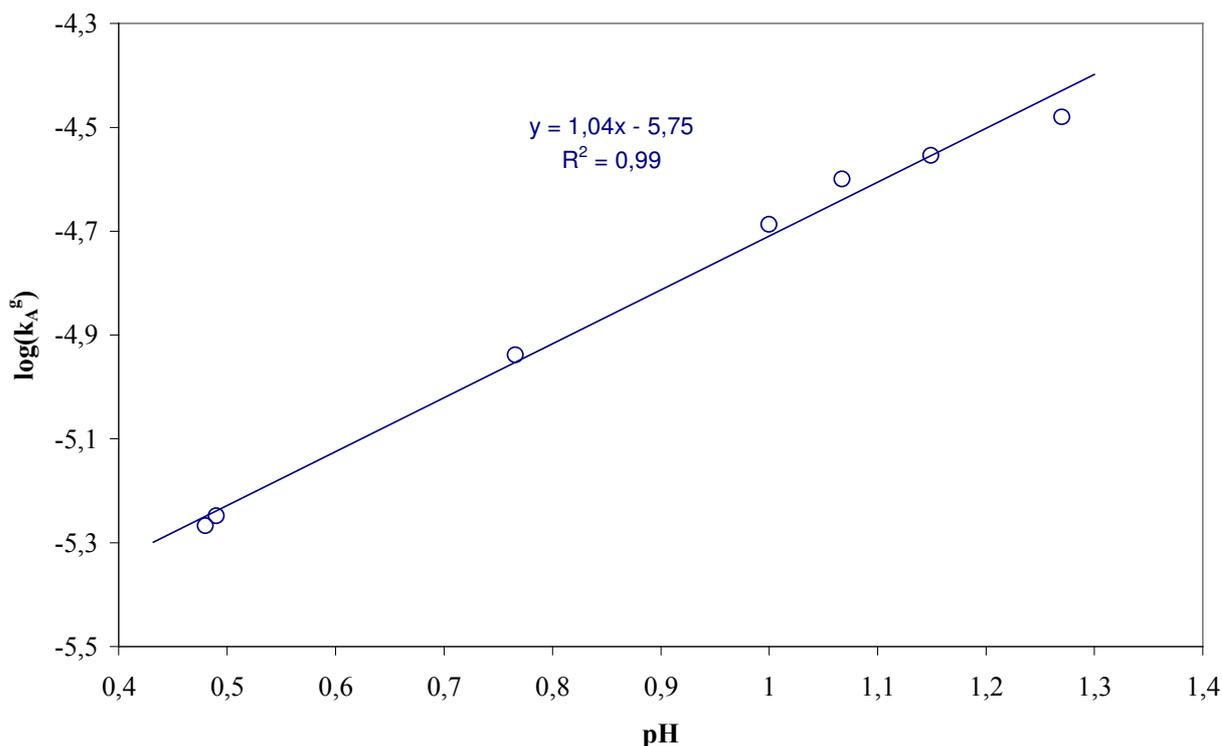


Figure IV-41 : Coefficient de transfert en fonction du pH de la phase aqueuse. [EHO]=0,50 mol.L⁻¹ ; [D₂EHPA]=0,23 mol.L⁻¹ ; [NH₄NO₃]=0,2 mol.L⁻¹ ; vit_{aq}=Vit_{org}=270 tr.min⁻¹, T=24°C

La pente de la droite (1,11 ± 0,17) suggère que l'ordre apparent par rapport aux protons vaut :

$$n = -1$$

I.8.4. II.3 – REVERSIBILITE DU PROCESSUS

La comparaison entre les valeurs des coefficients de distribution du métal à l'équilibre en extraction et en dés extraction atteste de la réversibilité thermodynamique du processus (Tableau IV-7 et Figure IV-42).

Tableau IV-7 : Valeur des coefficients de distribution à l'extraction et à la dés extraction. [EHO]=0,50 mol.L⁻¹ ; [D₂EHPA]=0,294 mol.L⁻¹ ; [NH₄NO₃]=0,2 mol.L⁻¹ ; pH=1,27 ; vit_{aq}=Vit_{org}=270 tr.min⁻¹, 24°C

Extraction : [Ni(NO₃)₂]=3,35.10⁻³ mol.L⁻¹

Dés extraction : [Ni_{organique}]=3,35.10⁻³ mol.L⁻¹

	Coefficient de distribution (D)
Extraction	17,71
Dés extraction	17,68

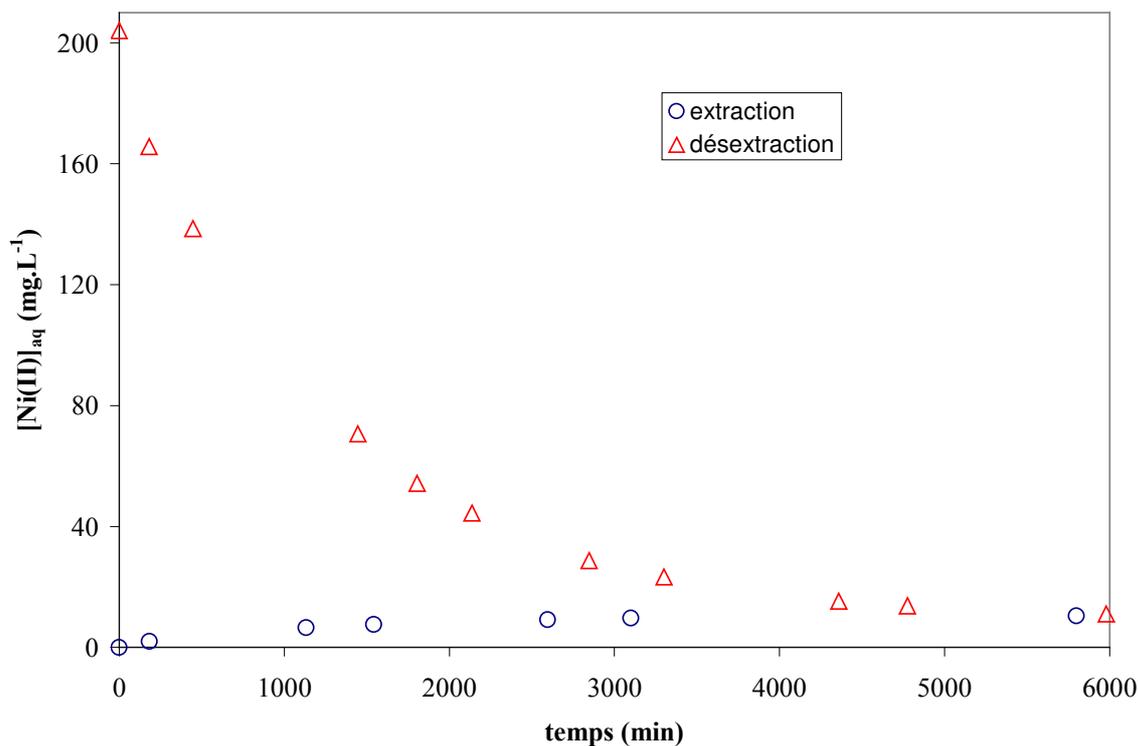


Figure IV-42 : Etude de la réversibilité cinétique du processus chimique. $[\text{EHO}] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,294 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,27$; $\text{vit}_{\text{aq}} = \text{Vit}_{\text{org}} = 270 \text{ tr.min}^{-1}$, 24°C
Extraction : $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ Dés extraction : $[\text{Ni}_{\text{organique}}] = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Comme nous l'avons préconisé, il est préférable de comparer les évolutions des pourcentages transférés en fonction du temps, en extraction et en dés extraction (Figure IV-43).

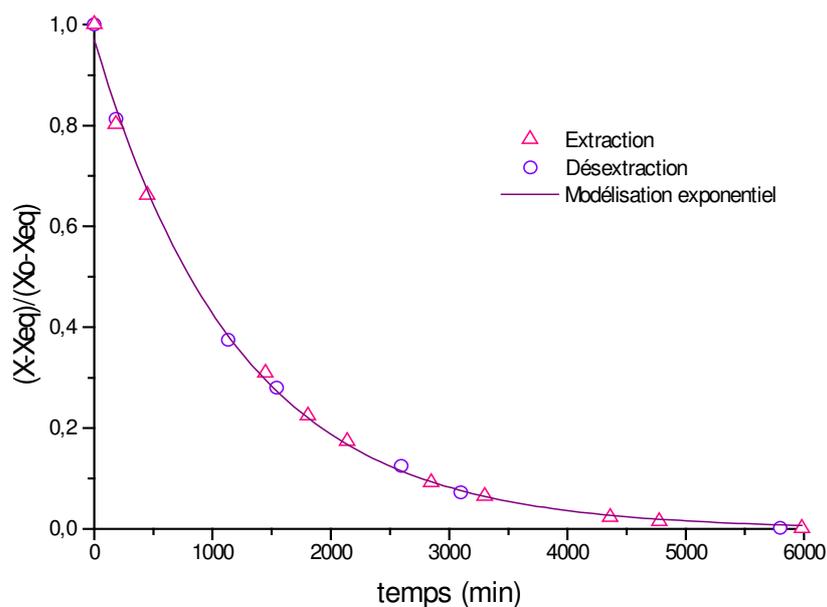


Figure IV-43 : Etude de la réversibilité cinétique du processus chimique. $[\text{EHO}] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,294 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,27$; $\text{vit}_{\text{aq}} = \text{Vit}_{\text{org}} = 270 \text{ tr.min}^{-1}$, 24°C
Extraction : $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ Dés extraction : $[\text{Ni}_{\text{organique}}] = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi, la réversibilité cinétique et thermodynamique est démontrée.

Afin de récapituler l'ensemble de résultats, on porte $\{k_A^g\}$ en fonction de $[(D_2EHPA)_m]^1 \cdot [H^+]^{-1}$ toute expérience confondue (Figure IV-44).

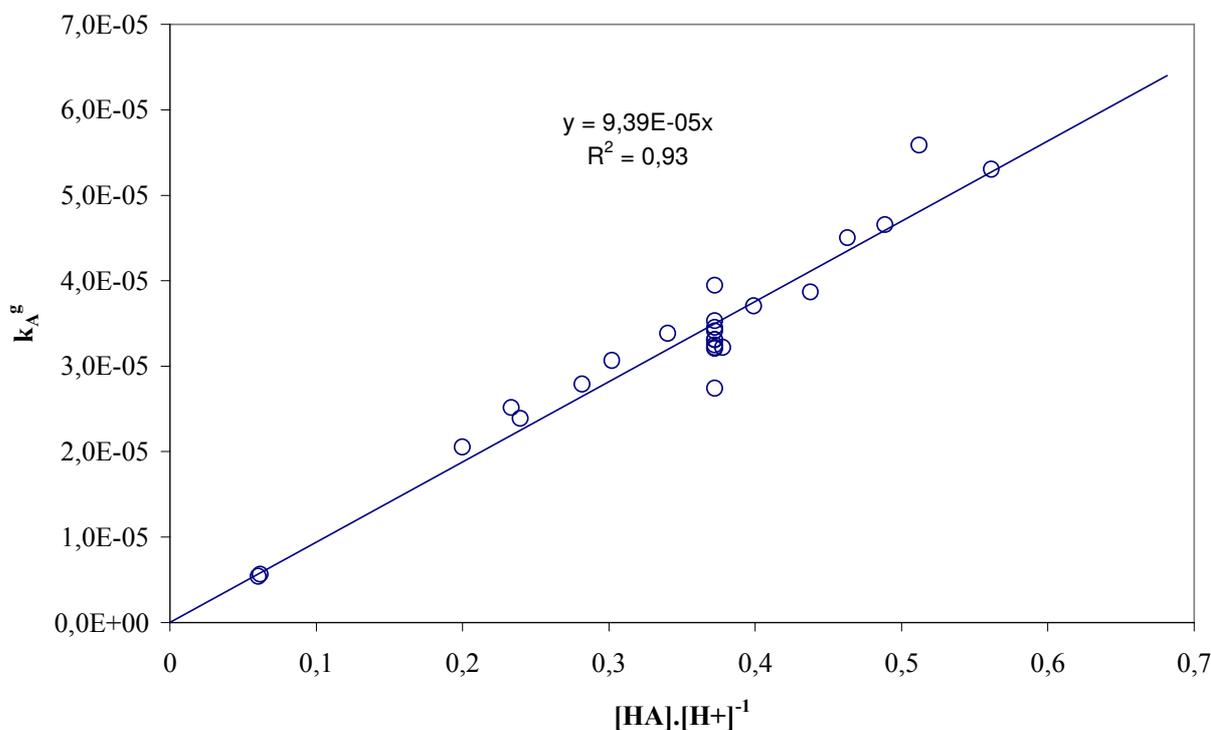


Figure IV- 44 : Bilan cinétique en cellule Armolex en présence de EHO et D₂EHPA.

La pente de la droite obtenue permet d'atteindre la valeur de k_0 .

$$k_0 = (9,39 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Comme prévu, nous avons retrouvé les mêmes ordres partiels apparents par rapport aux différents réactifs :

	HA	HOx	H+	Constante cinétique
Cellule homothétique	1	0	-1	$a.k_0 = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
Cellule Armolex	1	0	-1	$k_0 = (5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

I.8.4.1. COMPARAISON ENTRE LES DEUX TECHNIQUES D'ETUDE CINETIQUE

Le système chimique composé du système de deux extractants EHO-D₂EHPA a été étudié à la fois en cellule homothétique et en cellule Armollex.

De l'étude en cellule homothétique nous avons pu déterminer la valeur du coefficient volumique global de transfert, $a.k_0$.

De l'étude en cellule Armollex nous avons déterminé la valeur moyenne de la constante k_0 .

Il est alors possible de déterminer la valeur moyenne de l'aire interfaciale de la cellule homothétique.

$$a = 210 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$$

Cette aire interfaciale volumique est cohérente avec les aires habituellement développées en cellule fortement agité [179, 180].

I.9. CONCLUSION

On vient de déterminer pour chaque milieu les ordres partiels apparents de chaque composé influençant la réaction d'extraction.

On récapitule ces résultats dans le tableau IV-8 :

Tableau IV-8 : Ordre partiel apparent en fonction du milieu étudié.

	[HOx]	[HA]	[H ⁺]	[Cl]
Ammonium	1	-----	-1	-----
Chlorure (pH<4)	0	-----	0	2
Chlorure (pH>4)	1	-----	-1/2	1
Mélange EHO + D₂EHPA	0	1	-1	-----

II. DETERMINATION DES MECANISMES CINETIQUES

L'approche "brute" que nous avons adoptée et qui est couramment utilisée dans la littérature (162, 163) ne permettait d'obtenir que des ordres partiels apparents.

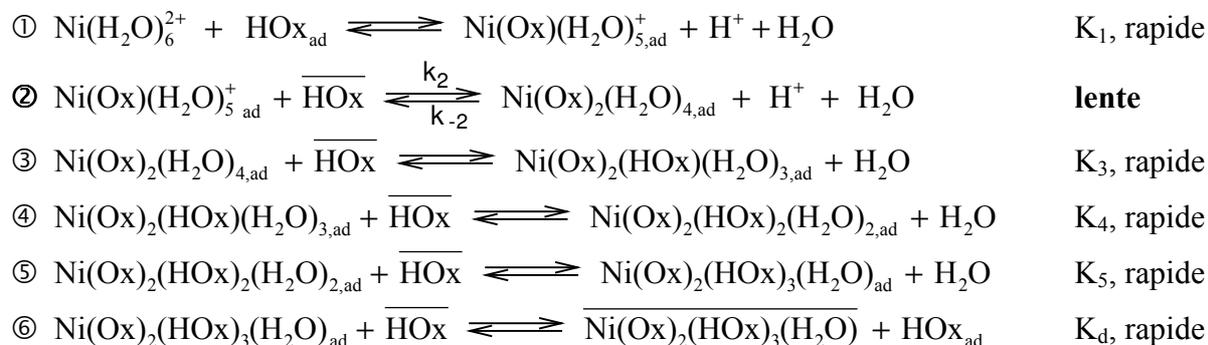
L'objectif de cette partie est de proposer des schémas réactionnels cohérents et réalistes permettant de rendre compte des différents résultats expérimentaux établis (stœchiométrie et ordres partiels) tant sur le plan thermodynamique que cinétique pour chaque système chimique.

II.1. MILIEU AMMONIUM OU SANS ELECTROLYTE.

II.1.1. SCHEMA REACTIONNEL

Selon le degré d'hydrophilie de l'extractant, les mécanismes d'extraction d'un métal de transition par les oximes proposées dans la littérature s'appuient sur une réaction limitante métal-oxime localisée soit dans la phase aqueuse (dodécylsalicylaldoxime [16]), soit à l'interface aqueux-organique (2-hydroxyoxime [165]). La possibilité d'une réaction interfaciale a été imputée à la formation d'un complexe interfacial du type extractant – eau (=N-OH---OH₂) où le groupement polaire de l'extractant est dirigé vers la phase aqueuse facilitant ainsi l'extraction du métal (Watarai et coll. [166]).

Compte tenu de son caractère peu hydrophile, on peut raisonnablement supposer que l'extraction du nickel par l'EHO s'appuie sur un mécanisme interfacial.



Les constantes thermodynamiques associées aux différents équilibres thermodynamiques s'écrivent :

$$\begin{array}{ll}
 K_1 = \frac{[\text{Ni(Ox)(H}_2\text{O)}_{5,\text{ad}}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}] \cdot [\text{HOx}]_{\text{ad}}} & K_3 = \frac{[\text{Ni(Ox)}_2\text{(HOx)(H}_2\text{O)}_{3,\text{ad}}]}{[\text{Ni(Ox)}_2\text{(H}_2\text{O)}_{4,\text{ad}}] \cdot [\text{HOx}]} \\
 K_4 = \frac{[\text{Ni(Ox)}_2\text{(HOx)}_2\text{(H}_2\text{O)}_{2,\text{ad}}]}{[\text{Ni(Ox)}_2\text{(HOx)(H}_2\text{O)}_{3,\text{ad}}] \cdot [\text{HOx}]} & K_5 = \frac{[\text{Ni(Ox)}_2\text{(HOx)}_3\text{(H}_2\text{O)}_{\text{ad}}]}{[\text{Ni(Ox)}_2\text{(HOx)}_2\text{(H}_2\text{O)}_{2,\text{ad}}] \cdot [\text{HOx}]} \\
 K_6 = \frac{[\text{HOx}]_{\text{ad}} \cdot [\text{Ni(Ox)}_2\text{(HOx)}_{4,\text{ad}}]}{[\text{Ni(Ox)}_2\text{(HOx)}_3\text{(H}_2\text{O)}_{\text{ad}}] \cdot [\text{HOx}]} &
 \end{array}$$

La vitesse de la réaction limitante (réaction②) s'écrit ainsi :

$$r_2 = k_2 [\text{Ni}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_5^+]_{\text{ad}} \cdot \overline{[\text{HOx}]} - k_{-2} \cdot [\text{Ni}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{\text{ad}} \cdot [\text{H}^+] \quad (\text{IV-2})$$

où l'on rappelle que $\overline{[\text{HOx}]}$ correspond à la surface interfaciale.

En notant x et y les concentrations du nickel dans les deux phases respectivement aqueuse et organique, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$\left. \begin{aligned} r_2 &= \vec{k}_2 \cdot x - \overleftarrow{k}_2 \cdot y \\ \vec{k}_2 &= K_1 \cdot k_2 \cdot [\text{HOx}]_{\text{ad}} \frac{\overline{[\text{HOx}]}}{[\text{H}^+]} \quad \overleftarrow{k}_2 = \frac{[\text{HOx}]_{\text{ad}} \cdot k_{-2} \cdot [\text{H}^+]}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_d \cdot [\text{HOx}]^4} \end{aligned} \right\} (\text{IV-3})$$

$$x = [\text{Ni}]_{\text{aq}} = [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}]$$

$$y = [\text{Ni}]_{\text{org}} = \overline{[\text{Ni}(\text{Ox})_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})]}$$

A l'équilibre :

$$r_2 = 0 = \vec{k}_{2\text{eq}} \cdot x_{\text{eq}} - \overleftarrow{k}_{2\text{eq}} \cdot y_{\text{eq}} \quad (\text{IV-4})$$

On retrouve bien l'expression du coefficient de distribution du nickel à l'équilibre avec les ordres partiels 5 et -2 par rapport à l'extractant et aux protons respectivement (méthode des pentes) :

$$D = \frac{y_{\text{eq}}}{x_{\text{eq}}} = \frac{\vec{k}_{2\text{eq}}}{\overleftarrow{k}_{2\text{eq}}} = \frac{K_1 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_d \cdot k_2}{k_{-2}} \frac{\overline{[\text{HOx}]^5}}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{IV-5})$$

Par ailleurs, le nickel étant à l'état de traces, les concentrations des autres réactifs chimiques libres sont quasiment inchangées ; il en est de même alors pour les constantes cinétiques \vec{k} et \overleftarrow{k} . Ceci conduit à l'expression :

$$r_2 = \vec{k}_2 \cdot (x - x_{\text{eq}}) - \overleftarrow{k}_2 \cdot (y - y_{\text{eq}}) \quad (\text{IV-6})$$

Un bilan matière sur le nickel permet d'écrire : $A x_{\text{eq}} + S y_{\text{eq}} = A x + S y$, où A et S désignent les volumes respectifs des deux phases ($A=S$). La vitesse s'écrit enfin :

$$r_2 = (\vec{k}_2 + \overleftarrow{k}_2) \cdot (x - x_{\text{eq}})$$

$$r_2 = \left(K_1 \cdot k_2 \cdot [\text{HOx}]_{\text{ad}} \frac{\overline{[\text{HOx}]}}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{HOx}]_{\text{ad}} \cdot k_{-2} \cdot [\text{H}^+]}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_d \cdot [\text{HOx}]^4} \right) \cdot (x - x_{\text{eq}})$$

Le coefficient volumique global de transfert global s'écrit alors sous la forme :

$$a.k_g = a.r_2 = a.K_1.k_2.[HOx]_{ad} \frac{[HOx]}{[H^+]} + a \frac{[HOx]_{ad}.k_{-2}}{K_3.K_4.K_5.K_d} \frac{[H^+]}{[HOx]^4}$$

soit encore :

$$a.k_g = a.\bar{k}_0 \cdot \frac{[HOx]}{[H^+]} + a.\bar{k}_0 \cdot \frac{[H^+]}{[HOx]^4} \quad (IV-7)$$

avec :

$$\bar{k}_0 = K_1.k_2.[HOx]_{ad} \quad \text{et} \quad \bar{k}_0 = \frac{[HOx]_{ad}.k_{-2}}{K_3.K_4.K_5.K_d} \quad (IV-8)$$

La modélisation proposée fait intervenir la concentration de l'extractant adsorbé $[HOx]_{ad}$; il convient au préalable d'étudier l'activité tensioactive de l'extractant par des mesures de tension interfaciale afin de statuer sur la saturation à l'interface ($[HOx]_{ad} = cste$).

Par ailleurs, pour une meilleure validation du modèle cinétique, il est plus judicieux de transformer l'expression de la vitesse (IV-7) pour se ramener à une relation affine. Dans ce dessein, on procède comme suit :

1) Validation à $[EHO]$ constante :

On trace $\frac{a.k_g}{[H^+]}$ en fonction de $\frac{1}{[H^+]^2}$: On s'attend à trouver une droite de :

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0.[HOx]$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \frac{a.\bar{k}_0}{[HOx]^4}$$

2) Validation à $[H^+]$ constante :

On trace $\frac{a.k_g}{[HOx]}$ en fonction de $\frac{1}{[HOx]^5}$: On s'attend à trouver une droite de :

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0.[H^+]$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \frac{a.\bar{k}_0}{[H^+]}$$

II.1.2. VALIDATION EXPERIMENTALE

II.1.2.1. CONFIRMATION DE LA SATURATION DE L'INTERFACE

Afin de confirmer la forte activité tensioactive (Nous reportons en annexe V la théorie concernant les mesures de tension interfaciale) de l'oxime, nous avons réalisé des mesures de

tension interfaciale en fonction de la concentration en EHO. La linéarité de la courbe prouve la saturation de l'interface liquide-liquide dès les faibles concentrations d'oxime (figure IV-45).

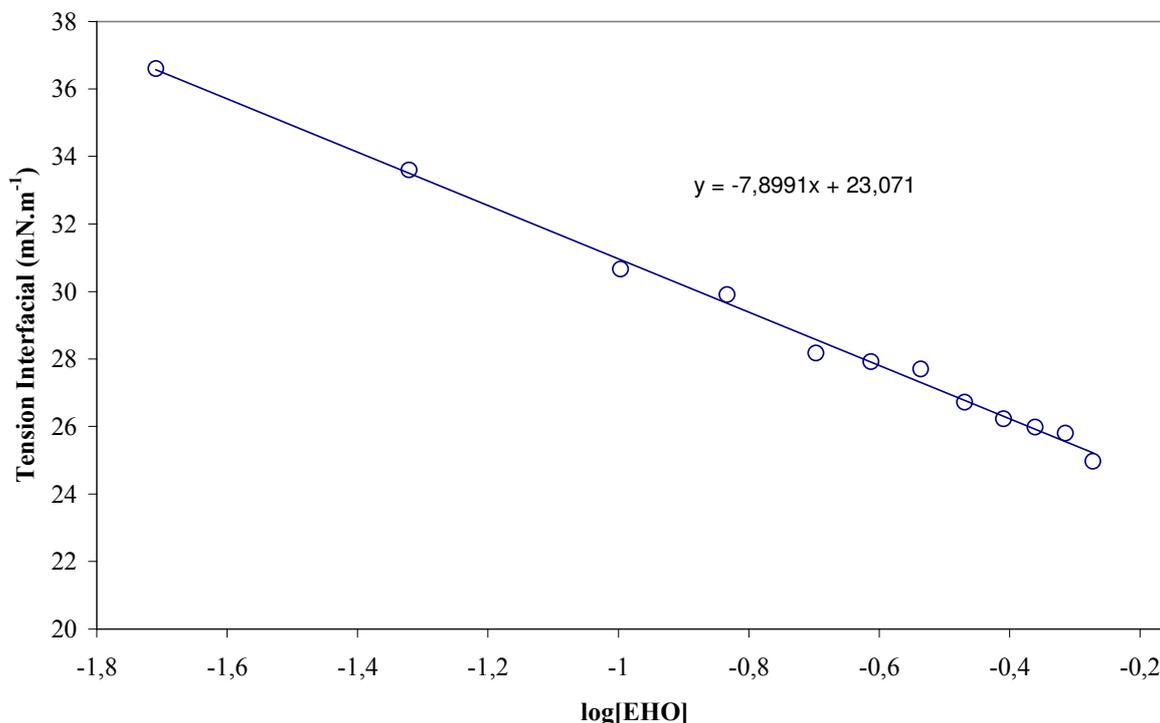


Figure IV-45 : Mesure de tension interfaciale en fonction de la concentration en EHO dans la phase aqueuse. $[\text{Ni(II)}]=2,5 \cdot 10^{-3}$, $\text{pH}=6,8$, $[\text{NH}_3\text{NO}_3]=2 \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration de l'oxime adsorbée, $[\text{HOx}]_{\text{ad}}$, est belle et bien constante dans le domaine exploré.

II.1.2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PROTONS

Les variations de $\frac{a.k_g}{[\text{H}^+]}$ en fonction de $\frac{1}{[\text{H}^+]^2}$ à $[\text{EHO}]$ constante ($[\text{EHO}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$ soit $[\text{HOx}] = 0,068 \text{ mol.L}^{-1}$) sont illustrées sur la figure (IV-46). la linéarité de la courbe atteste de la bonne validité du modèle cinétique proposé.

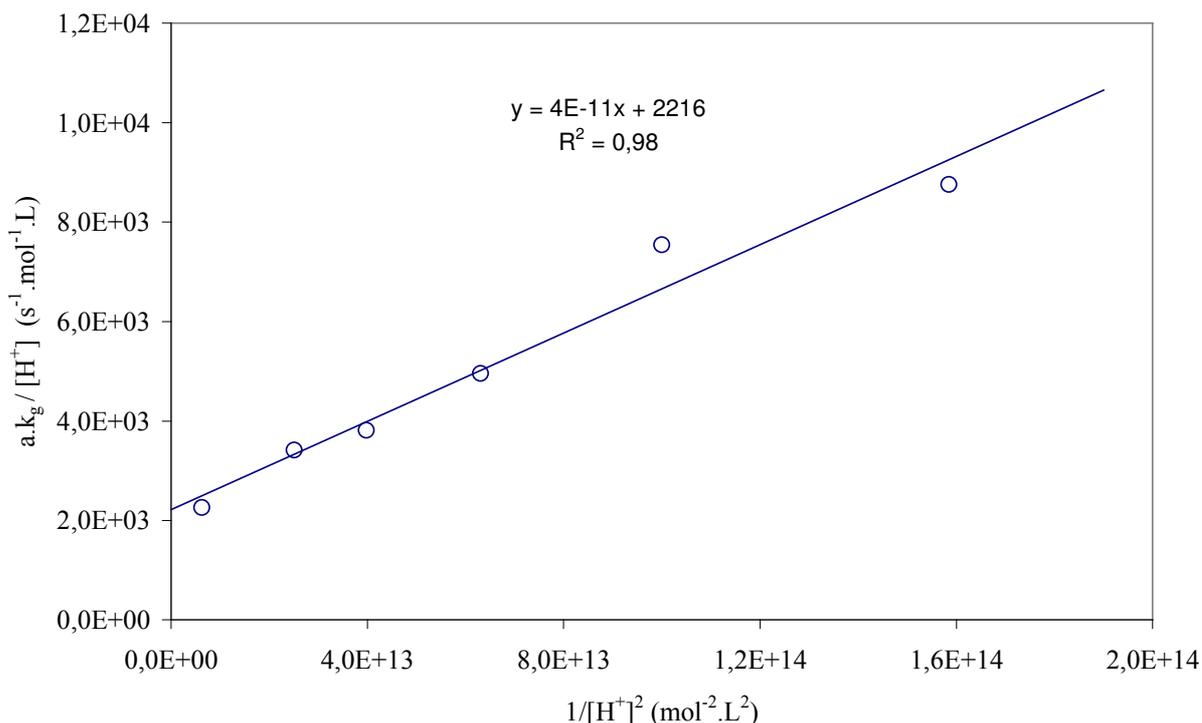


Figure IV-46 : Influence du pH sur la cinétique (validation du modèle cinétique).

$$[\text{HOx}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}.$$

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, on déduit les valeurs des constantes cinétiques $a.\bar{k}_0$ et $a.\bar{k}_0$:

$$\text{pente} = a.\bar{k}_0.[\text{HOx}]_{\text{ads}} = 4,4.10^{-11} \text{ (s}^{-1}.\text{mol.L}^{-1}\text{)}, \text{ d'où } a.\bar{k}_0 = (6,5 \pm 0,3).10^{-10} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \frac{a.\bar{k}_0}{[\text{HOx}]^4} = 2216 \text{ (s}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{L}), \text{ d'où } a.\bar{k}_0 = (4,7 \pm 0,2).10^{-2} \text{ (s}^{-1}.\text{mol}^3.\text{L}^{-3}\text{)}$$

II.1.2.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO

On procède de façon similaire à pH constant : $\frac{a.k_g}{[\text{HOx}]}$ est une fonction affine de

$\frac{1}{[\text{HOx}]^5}$. Les variations correspondantes sont illustrées sur la figure IV-47 et la linéarité de la courbe correspondante conforte le modèle proposé.

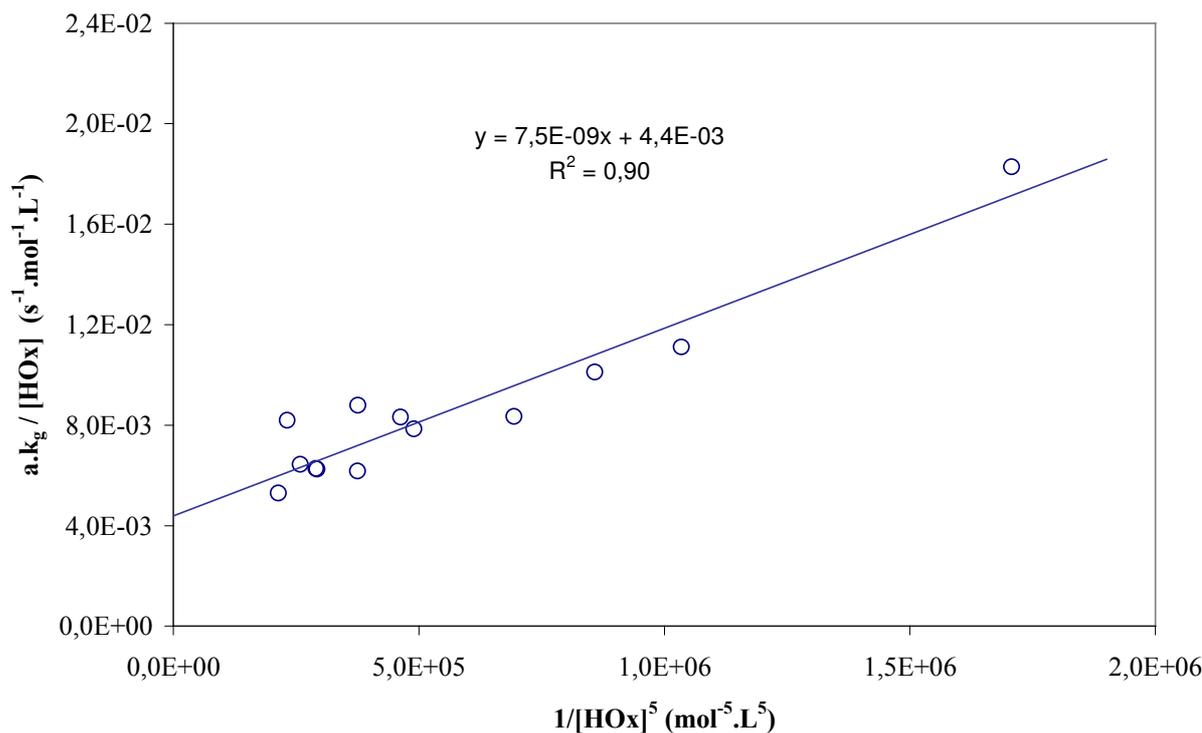


Figure IV-47 : Influence de la concentration en EHO sur la cinétique d'extraction (validation expérimentale).

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3]=0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } \text{pH} = 6,8$$

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent d'accéder aux valeurs des constantes cinétiques :

$$\text{pente} = a.\bar{k}_0.[\text{H}^+] = 7,5 \cdot 10^{-9} \text{ (s}^{-1}\cdot\text{mol}^4\cdot\text{L}^{-4}\text{)}, \text{ d'où } a.\bar{k}_0 = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\cdot\text{mol}^3\cdot\text{L}^{-3}\text{)}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \frac{a.\bar{k}_0}{[\text{H}^+]} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\text{)}, \text{ d'où } a.\bar{k}_0 = (6,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

La concordance entre ces valeurs et celles obtenues dans la première validation expérimentale conforte la modélisation proposée.

II.1.3. CONCLUSION

Les validations expérimentales du modèle cinétique proposé basées sur la variation d'un seul paramètre chimique ($[\text{H}^+]$ ou $[\text{EHO}]$) nous ont permis d'obtenir les valeurs moyennes des constantes cinétiques \bar{k}_0 et \bar{k}_0 .

$$a.\bar{k}_0 = (6,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$a.\bar{k}_0 = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\cdot\text{mol}^3\cdot\text{L}^{-3}\text{)}$$

La comparaison entre les valeurs expérimentales du coefficient volumique global de transfert $a.k_g$ et celles calculées conformément au schéma réactionnel proposé (Figure IV-48) confirme

la validité du modèle proposé.

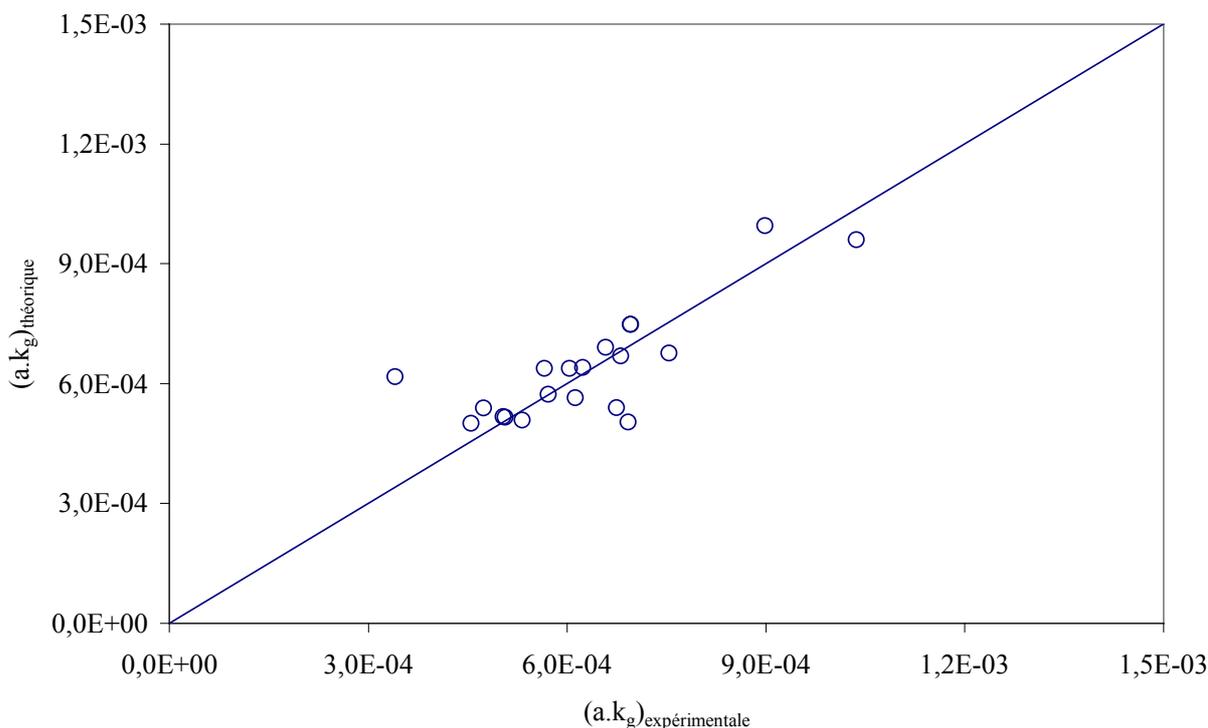


Figure IV-48 : Comparaison de valeurs de $a.k_g$ théorique et expérimentale.

Par ailleurs, les ordres partiels obtenus pour k_A^g (tableau IV-8), c'est-à-dire 1 et -1 pour HOx et H^+ sont tout à fait compatibles avec le schéma réactionnel, puisque k_A^g n'est autre que la vitesse de la réaction directe :

$$k_A^g = \bar{k}_0 \frac{[\text{HOx}]}{[\text{H}^+]}$$

De plus, le complexe extrait mis au jour ici, est tout à fait compatible avec les données thermodynamiques.

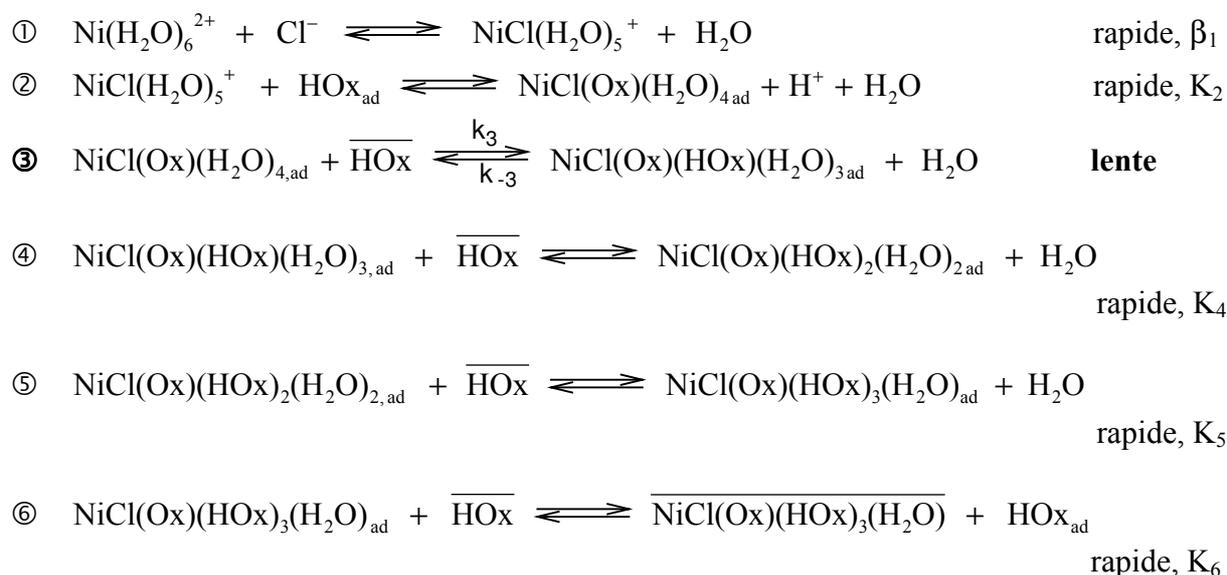
Ainsi l'étape limitante de l'extraction est la réaction entre une molécule d'extractant de la phase organique avec le complexe $\text{Ni}(\text{Ox})$ adsorbé à l'interface. Ce type de limitation a été également observé avec d'autres hydroxy-oximes. C'est le cas de l'extraction du cuivre par la 2-hydroxy-5-alkylbenzaldehyde oxime (Szymanowski et coll. [165, 167]) où la limitation cinétique correspondrait à la réaction entre le complexe adsorbé $(\text{CuR}^+)_{\text{ads}}$ avec une molécule d'extractant située au voisinage immédiat de l'interface, notée RH_{int} . Il en est de même pour la LIX 65N [168, 169].

II.2. MILIEU CHLORURE (PH > 4)

Le schéma réactionnel et la validation qui sont proposés ci-après ont déjà fait l'objet d'une publication [171].

II.2.1. SCHEMA REACTIONNEL

Le mécanisme proposé s'appuie sur une limitation par la réaction de solvatation du complexe neutre $\text{NiCl(Ox)(H}_2\text{O)}_{4,\text{ad}}$ adsorbé à l'interface due à la difficulté prévisible de la réaction de substitution d'une molécule d'eau de la sphère interne du complexe neutre par molécule d'oxime. Une telle substitution nécessiterait plus d'énergie (covalence) qu'une simple solvatation (polarisation).



D'un point de vue rigoureux, la constante de complexation du nickel β_1 s'exprime en fonction des activités (a_i) des différents paramètres chimiques i :

$$\beta_1 = \frac{a_{\text{NiCl(H}_2\text{O)}_5^+}}{a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

Les activités étant définies sur l'échelle des molarités (référence $C_{\text{réf}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$), la constante de complexation β_1 s'exprime en fonction des coefficients d'activité γ_i par :

$$\beta_1 = \frac{\gamma_{\text{NiCl(H}_2\text{O)}_5^+}}{\gamma_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}} \cdot \frac{[\text{NiCl(H}_2\text{O)}_5^+]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Cl}^-]}$$

En première approximation, les coefficients d'activité sont considérés constants en phase organique du fait de la présence du métal à l'état de traces ; en introduisant la concentration totale du métal en phase aqueuse $[\text{Ni(II)}]$, ($[\text{Ni(II)}] = \alpha_{\text{Ni}} \cdot [\text{Ni}^{2+}]$), il vient :

$$\beta_1 = \frac{1}{\gamma_{\text{Ni}^{2+}}} \cdot \frac{[\text{NiCl(H}_2\text{O)}_5^+] \cdot \alpha_{\text{Ni}}}{[\text{Ni(II)}] \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

Par ailleurs, les constantes apparentes d'équilibre s'écrivent :

$$K_2 = \frac{[\text{NiCl(Ox)(H}_2\text{O)}_4]_{\text{ad}} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot [\overline{\text{HOx}}]_{\text{ad}}}$$

$$K_4 = \frac{[\text{NiCl(Ox)(HOx)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{ad}}}{[\text{NiCl(Ox)(HOx)(H}_2\text{O})_3]_{\text{ad}} \cdot [\text{HOx}]}$$

$$K_5 = \frac{[\text{NiCl(Ox)(HOx)}_3(\text{H}_2\text{O})]_{\text{ad}}}{[\text{NiCl(Ox)(HOx)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{ad}} \cdot [\text{HOx}]}$$

$$K_6 = \frac{[\text{HOx}]_{\text{ad}} \cdot [\overline{\text{NiCl(Ox)(HOx)}_3(\text{H}_2\text{O})}]}{[\text{NiCl(Ox)(HOx)}_3(\text{H}_2\text{O})]_{\text{ad}} \cdot [\text{HOx}]}$$

La vitesse de la réaction limitante (réaction③) s'écrit :

$$r_3 = k_3 \cdot [\text{NiCl(Ox)(H}_2\text{O)}_4]_{\text{ad}} \cdot [\overline{\text{HOx}}] - k_{-3} \cdot [\text{NiCl(Ox)(HOx)(H}_2\text{O)}_3]_{\text{ad}}$$

La même procédure que celle adoptée dans le cas de l'ammonium conduit finalement à l'expression suivante de la vitesse :

$$r_3 = (\vec{k}_3 + \overleftarrow{k}_3) \cdot (x - x_{\text{eq}}) \quad (\text{IV-9})$$

avec :

$$\vec{k}_3 = K_2 \cdot k_3 \cdot [\text{HOx}]_{\text{ad}} \cdot \frac{[\overline{\text{HOx}}]}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{\beta_1 \cdot a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}} \quad \text{et} \quad \overleftarrow{k}_3 = \frac{[\text{HOx}]_{\text{ad}} \cdot k_{-3}}{K_4 \cdot K_5 \cdot K_d \cdot [\text{HOx}]^3} \quad (\text{IV-10})$$

$$x = [\text{Ni}]_{\text{aq}} = [\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}] \quad y = [\text{Ni}]_{\text{org}} = [\overline{\text{NiCl(Ox)(HOx)}_3(\text{H}_2\text{O})}]$$

Par ailleurs, le coefficient de distribution du nickel à l'équilibre déduit de l'expression cinétique (IV-10) est totalement compatible avec les résultats établis dans l'étude thermodynamique :

$$D = \frac{y_{\text{eq}}}{x_{\text{eq}}} = \vec{k}_{3\text{eq}} / \overleftarrow{k}_{3\text{eq}} = \frac{K_2 \cdot k_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_d \cdot [\overline{\text{HOx}}]^4 \cdot \beta_1 \cdot a_{\text{Cl}^-}}{k_{-3} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{Ni}}}$$

Le coefficient volumique global de transfert global s'écrit alors sous la forme :

$$a \cdot k_g = a \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot [\text{HOx}]_{\text{ad}} \cdot \frac{[\overline{\text{HOx}}]}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{\beta_1 \cdot a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}} + a \cdot \frac{[\text{HOx}]_{\text{ad}} \cdot k_{-3}}{K_4 \cdot K_5 \cdot K_d \cdot [\text{HOx}]^3}$$

Ou encore :

$$a \cdot k_g = a \cdot \vec{k}_0 \cdot \frac{[\overline{\text{HOx}}]}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{\beta_1 \cdot a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}} + a \cdot \overleftarrow{k}_0 \cdot \frac{1}{[\text{HOx}]^3} \quad (\text{IV-11})$$

$$\text{avec :} \quad \vec{k}_0 = K_2 \cdot k_3 \cdot [\text{HOx}]_{\text{ad}} \quad \text{et} \quad \overleftarrow{k}_0 = \frac{[\text{HOx}]_{\text{ad}} \cdot k_{-3}}{K_4 \cdot K_5 \cdot K_d \cdot K_d} \quad (\text{IV-12})$$

Comme dans le cas du milieu ammonium, la modélisation proposée fait intervenir la concentration de l'extractant adsorbé $[\text{HOx}]_{\text{ad}}$; il convient au préalable d'étudier l'activité tensioactive de l'extractant par des mesures de tension interfaciale afin de statuer sur la saturation à l'interface ($[\text{HOx}]_{\text{ad}} = \text{cste}$).

Nous transformons l'expression de la vitesse (IV-11) pour se ramener à une fonction affine. On procède comme suit :

1) Validation à $[\text{EHO}]$ et $[\text{NaCl}]$ constants, pH variable :

On trace $a.k_g$ en fonction de $\frac{1}{a_{\text{H}^+}}$. On s'attend à trouver une droite de :

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0. [\overline{\text{HOx}}] \frac{\beta_1.a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \frac{a.\bar{k}_0}{[\overline{\text{HOx}}]^3}$$

2) Validation à $[\text{H}^+]$ et $[\text{NaCl}]$ constants, $[\overline{\text{HOx}}]$ variable :

On trace $a.k_g. [\overline{\text{HOx}}]^3$ en fonction de $[\overline{\text{HOx}}]^4$. On s'attend à trouver une droite de :

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0. \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \frac{\beta_1.a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a.\bar{k}_0$$

3) Validation à $[\text{H}^+]$ et $[\text{EHO}]$ constants, $[\text{NaCl}]$ variable :

On trace $a.k_g$ en fonction de $\frac{\beta_1.a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}}$. On s'attend à trouver une droite de :

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0. \frac{[\overline{\text{HOx}}]}{a_{\text{H}^+}}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a.\bar{k}_0. \frac{1}{[\overline{\text{HOx}}]^3}$$

II.2.2. VALIDATION EXPERIMENTALE

II.2.2.1. CONFIRMATION DE LA SATURATION DE L'INTERFACE

Afin de confirmer la saturation de l'interface par l'oxime EHO en présence d'un milieu chlorure nous portons (Figure IV-49) la valeur de la tension interfaciale mesurée en fonction du logarithme de la concentration en EHO.

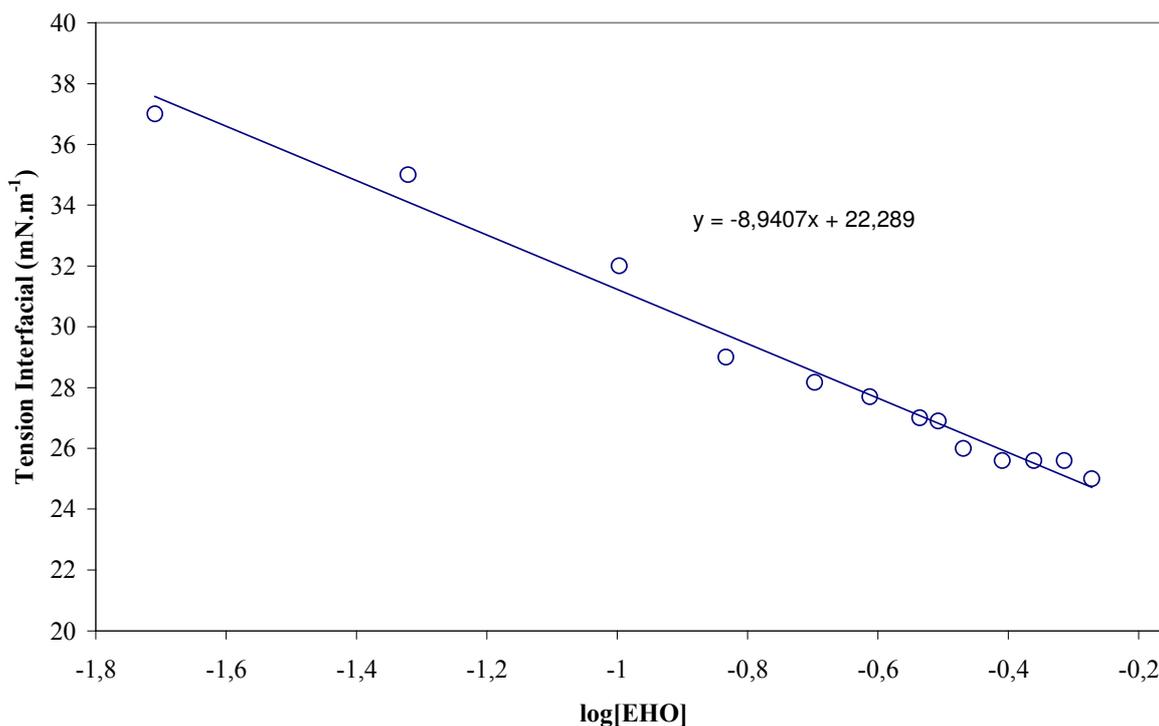


Figure IV-49 : Mesure de tension interfaciale en fonction de la concentration en EHO dans la phase aqueuse. $[\text{Ni(II)}]=2,5 \cdot 10^{-3}$; $\text{pH}=6,2$; $[\text{NaCl}]=1,75 \text{ mol.L}^{-1}$.

On observe une droite confirmant la saturation de l'interface par l'oxime EHO. La concentration de l'oxime adsorbée à l'interface est donc constante, $[\text{HOx}]_{\text{ad}} = \text{cste}$.

II.2.2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PROTONS

Selon l'expression (IV-11), la fonction $\left\{ a \cdot k_g = f\left(\frac{1}{a_{\text{H}^+}}\right) \right\}$ est affine, tout autre paramètre étant maintenu égal par ailleurs ($[\text{HOx}]=0,068 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ ou } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Les résultats sont illustrés sur la figure IV-50 pour deux concentrations différentes en NaCl.

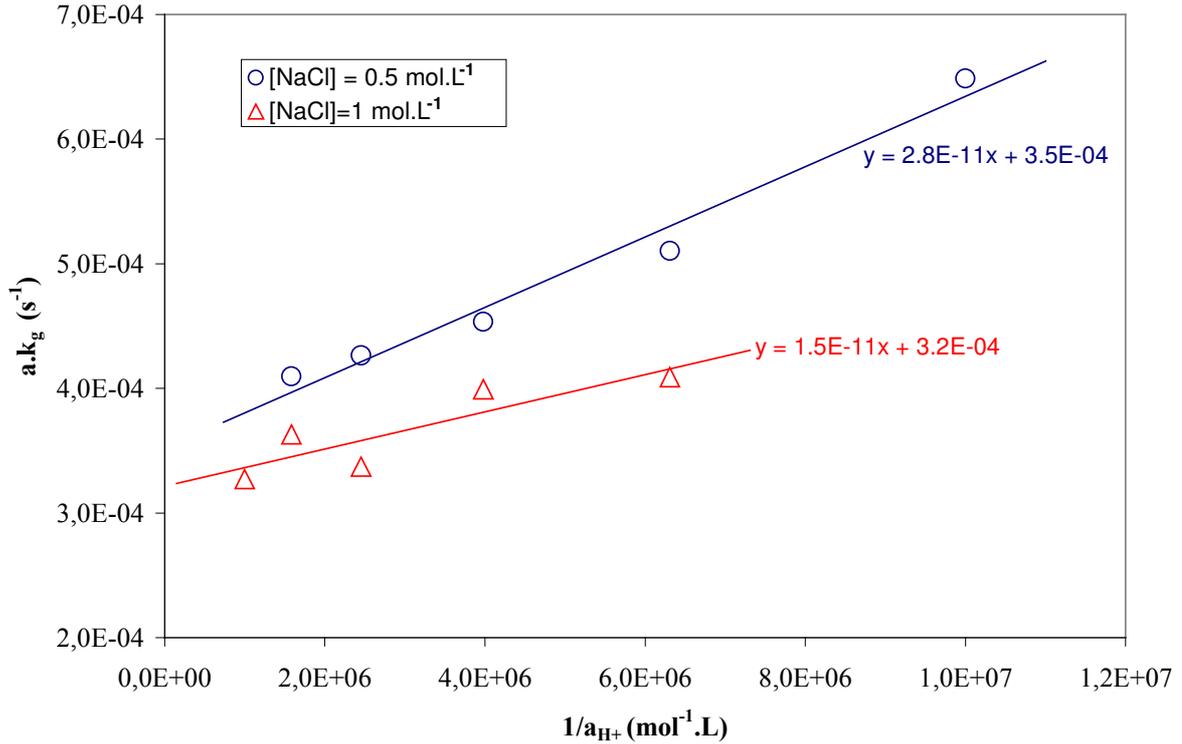


Figure IV-50 : Influence de la concentration en protons ($[\text{HOx}] = 0,295 \text{ mol.L}^{-1}$).

La linéarité des deux courbes atteste de la validité du modèle ; la constance de l'ordonnée à l'origine est une confirmation supplémentaire (figure IV-49). A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite, on déduit les valeurs des constantes cinétiques \bar{k}_0 et \bar{k}_0 :

Pour $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0 \cdot \overline{[\text{HOx}]} \frac{\beta_1 \cdot a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}} = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ (mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \frac{a.\bar{k}_0}{[\text{HOx}]^3} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1})$$

Pour $[\text{NaCl}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0 \cdot \overline{[\text{HOx}]} \frac{\beta_1 \cdot a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ (mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \frac{a.\bar{k}_0}{[\text{HOx}]^3} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1})$$

On déduit alors :

$$a.\bar{k}_0 = (2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L)}$$

$$a.\bar{k}_0 = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-7} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3})$$

II.2.2.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO

On se ramène à une fonction affine en fonction de $[\text{HOx}]^4$ en considérant le produit $a \cdot \bar{k}_g \cdot [\text{HOx}]^3$ (pour $\text{pH} = 6,2$; $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Les résultats sont illustrés sur la figure IV-51.

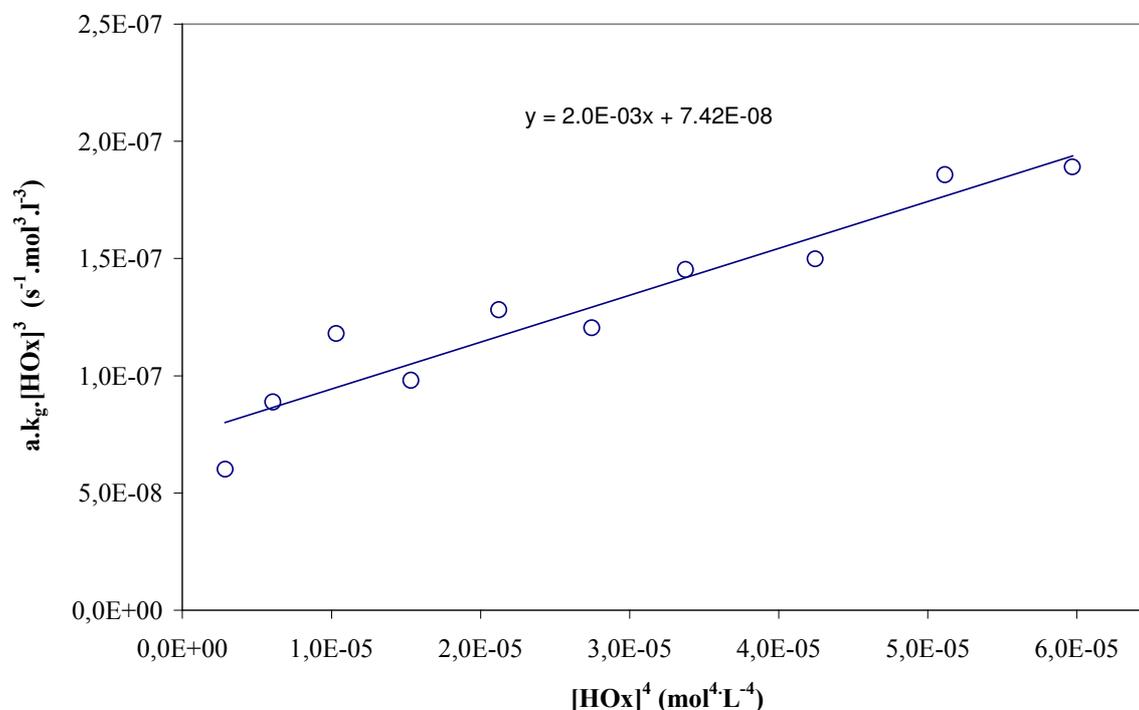


Figure IV-51 : Influence de la concentration en oxime (Validation du modèle cinétique).
 $\text{pH}=6,2$; $[\text{NaCl}]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

La linéarité des courbes confirme la validité du modèle cinétique. Les valeurs expérimentales de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite permettent d'accéder aux constantes suivantes :

$$\text{Pente} = a \cdot \bar{k}_0 \cdot \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \frac{\beta_{\text{I}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad \text{d'où} \quad a \cdot \bar{k}_0 = (2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a \cdot \bar{k}_0 = (7,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

II.2.2.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NaCl

Selon le modèle proposé, la fonction $a \cdot k_g = f\left(\frac{\beta_{\text{I}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{Ni}}}\right)$ est affine. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-52.

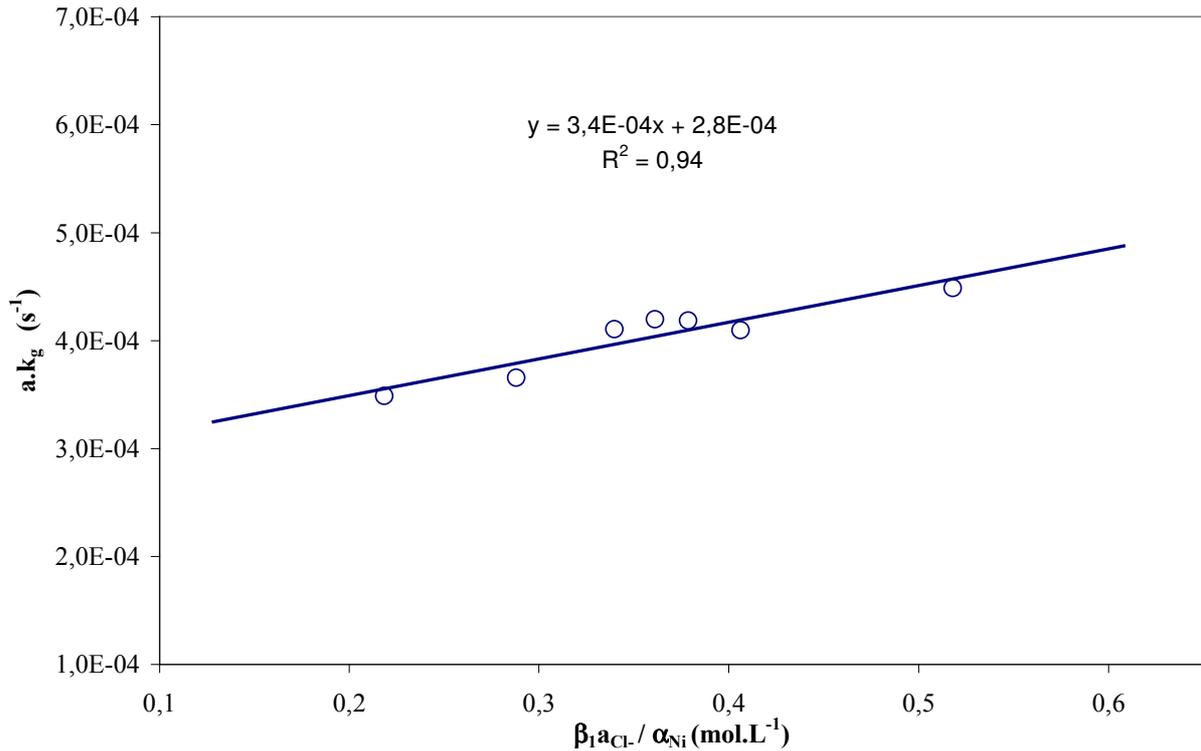


Figure IV-52 : Variation de la constante cinétique en fonction de la concentration en NaCl.
(pH=6,2 ; [EHO]=0,298 mol.L⁻¹)

La linéarité de la courbe atteste de la validité du modèle proposé. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent d'accéder aux valeurs des constantes :

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0 \cdot \frac{[\overline{HOx}]}{a_{H^+}} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}) \text{ d'où } a.\bar{k}_0 = (3,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L)}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a.\bar{k}_0 \cdot \frac{1}{[\overline{HOx}]^3} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}) \text{ d'où } a.\bar{k}_0 = (8,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

II.2.3. CONCLUSION

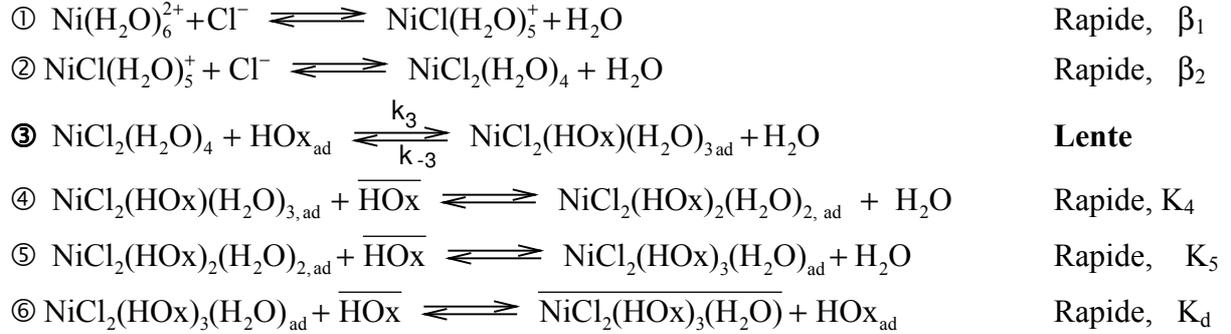
Le mécanisme proposé basé sur une limitation cinétique par la réaction de solvation du complexe neutre $NiCl(Ox)(H_2O)_{4,ad}$ adsorbé à l'interface décrit convenablement les différentes influences chimiques. Les valeurs moyennes des constantes cinétiques $a.\bar{k}_0$ et $a.\bar{k}_0$ sont alors les suivantes :

$$a.\bar{k}_0 = (2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

$$a.\bar{k}_0 = (9,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

Par ailleurs, les ordres partiels apparents bruts obtenus (tableau IV-8) sont compatibles avec l'expression de $a.k_g$, et le complexe extrait mis en lumière ici, est aussi compatible avec les données thermodynamiques de la partie III.

II.3. MILIEU CHLORURE (PH < 4)



$$\beta_1 = \frac{1}{\gamma_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}} \frac{[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Cl}^-]}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{\gamma_{\text{Cl}^-}} \frac{[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]}{[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+][\text{Cl}^-]}$$

$$K_4 = \frac{[\text{NiCl}_2(\text{HOx})_2(\text{H}_2\text{O})_{2,\text{ad}}]}{[\overline{\text{HOx}}][\text{NiCl}_2(\text{HOx})(\text{H}_2\text{O})_{3,\text{ad}}]}$$

$$K_5 = \frac{[\text{NiCl}_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})_{\text{ad}}]}{[\overline{\text{HOx}}][\text{NiCl}_2(\text{HOx})_2(\text{H}_2\text{O})_{2,\text{ad}}]}$$

$$K_d = \frac{[\overline{\text{HOx}}]_{\text{ad}} \cdot [\overline{\text{NiCl}_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})}]}{[\overline{\text{HOx}}][\text{NiCl}_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})_{\text{ad}}]}$$

La vitesse de la réaction limitante s'exprime comme suit :

$$r_3 = k_3[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot [\text{HOx}_{\text{ad}}] - k_{-3}[\text{NiCl}_2(\text{HOx})(\text{H}_2\text{O})_{3,\text{ad}}]$$

La même procédure que celle adoptée dans les cas précédents conduit finalement à l'expression suivante de la vitesse :

$$r_3 = (\bar{k}_3 + \overleftarrow{k}_3) \cdot (x - x_{\text{eq}}) \quad (\text{IV-13})$$

avec :

$$\bar{k}_3 = k_3 \cdot [\text{HOx}]_{\text{ad}} \frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{\alpha_{\text{Ni}}} \quad \text{et} \quad \overleftarrow{k}_3 = \frac{[\overline{\text{HOx}}]_{\text{ad}} \cdot k_{-3}}{K_4 \cdot K_5 \cdot K_d \cdot [\overline{\text{HOx}}]^3} \quad (\text{IV-14})$$

$$x = [\text{Ni}]_{\text{aq}} = [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$$

$$y = [\text{Ni}]_{\text{org}} = [\overline{\text{NiCl}_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})}]$$

L'expression du coefficient de distribution du nickel à l'équilibre D est totalement compatible avec les résultats établis dans l'étude thermodynamique :

$$D = \frac{y_{eq}}{x_{eq}} = \frac{\vec{k}_{3eq}}{\overleftarrow{k}_{3eq}} = \frac{k_3 K_4 K_5 K_d \beta_1 \beta_2 [\overline{HOx}]^3 a_{Cl^-}^2}{k_{-3} \alpha_{Ni}}$$

Le coefficient volumique global de transfert global s'écrit alors sous la forme :

$$a.k_g = a.r_3 = a.k_3 \cdot [HOx]_{ad} \cdot \frac{\beta_1 \beta_2 a_{Cl^-}^2}{\alpha_{Ni}} + a \cdot \frac{[HOx]_{ad} \cdot k_{-3}}{K_4 K_5 K_d [HOx]^3} \quad (IV-15)$$

où encore :

$$a.k_g = a.\vec{k}_0 \frac{\beta_1 \beta_2 a_{Cl^-}^2}{\alpha_{Ni}} + a.\vec{k}_0 \frac{1}{[HOx]^3} \quad (IV-16)$$

$$\text{avec : } \vec{k}_0 = k_3 \cdot [HOx]_{ad} \quad \text{et} \quad \vec{k}_0 = \frac{[HOx]_{ad} \cdot k_{-3}}{K_4 K_5 K_d K_d}$$

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'interface était saturée en milieu chlorure pour un pH supérieur à 4. Nous considérons ici qu'il en est de même pour des pH inférieurs à 4. La concentration d'oxime à l'interface est donc constante et $[HOx]_{ad} = cste$.

Nous transformons l'expression de la vitesse pour se ramener à une fonction affine. On procède comme suit :

1) Validation à $[NaCl]$ constant, $[EHO]$ variable :

On trace $a.k_g [HOx]^3$ en fonction de $[HOx]^3$. On s'attend à trouver une droite de :

$$\text{Pente} = a.\vec{k}_0 \frac{\beta_1 \beta_2 a_{Cl^-}^2}{\alpha_{Ni}}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a.\vec{k}_0$$

2) Validation à $[EHO]$ constant, $[NaCl]$ variable :

On trace $a.k_g$ en fonction de $\frac{\beta_1 \beta_2 a_{Cl^-}^2}{\alpha_{Ni}}$: On s'attend à trouver une droite de :

$$\text{Pente} = a.\vec{k}_0$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a.\vec{k}_0 \frac{1}{[HOx]^3}$$

II.3.1. VALIDATION EXPERIMENTALE

II.3.1.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO

On se ramène à une fonction affine en fonction de $[\text{HOx}]^4$ en considérant le produit $a \cdot \bar{k}_a^g \cdot [\text{HOx}]^3$. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-53.

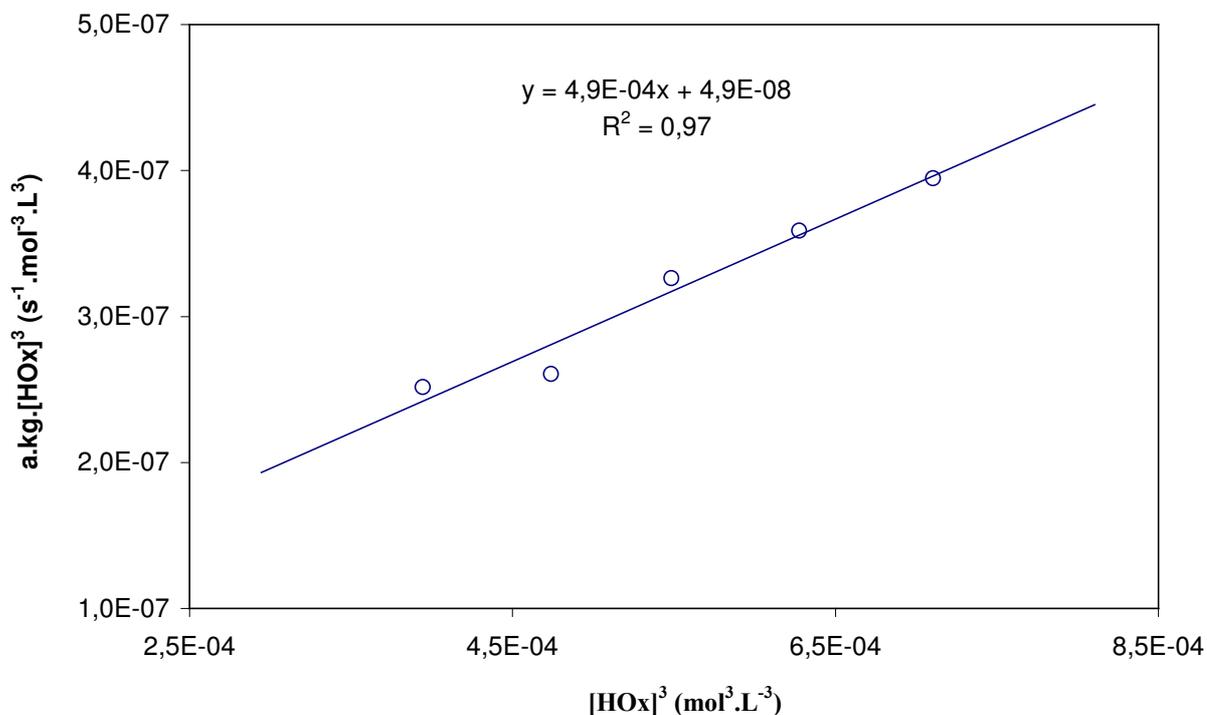


Figure IV-53 : Variation de la constante cinétique en fonction de la concentration en HOX.

(pH=1,0 ; $[\text{NaCl}]=1,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

La linéarité des courbes confirme la validité du modèle cinétique. Les valeurs expérimentales de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite permettent d'accéder aux constantes suivantes :

$$\text{Pente} = a \cdot \bar{k}_0 \frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{\alpha_{\text{Ni}}} = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)} \text{ d'où } a \cdot \bar{k}_0 = (4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2\text{)}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a \cdot \bar{k}_0 = (4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-8} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}\text{)}$$

II.3.1.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN NaCl

Selon le modèle proposé, la fonction $a \cdot k_g = f\left(\frac{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot a_{Cl^-}^2}{\alpha_{Ni}}\right)$ est affine. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-54.

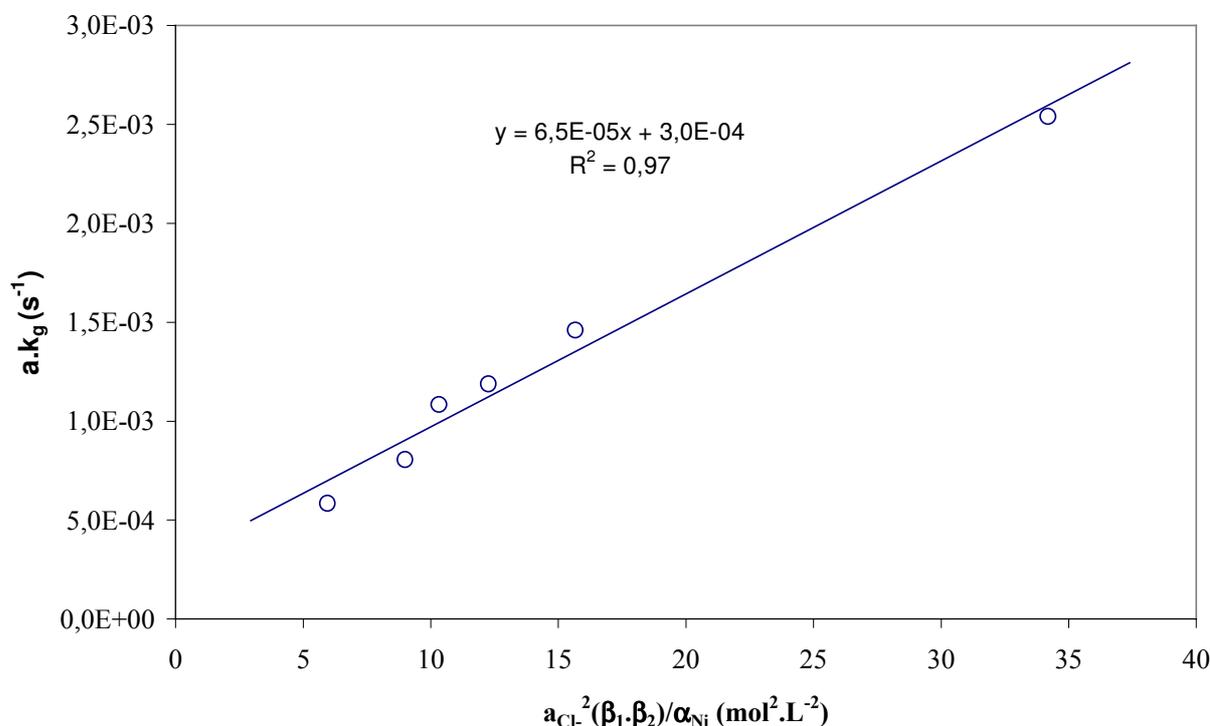


Figure IV-54 : Variation de la constante cinétique en fonction de la concentration en NaCl.
(pH=1,0 ; [EHO]=0,298 mol.L⁻¹)

La linéarité de la courbe atteste de la validité du modèle proposé. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent d'accéder aux valeurs des constantes :

$$\text{Pente} = a \cdot \bar{k}_0 = (7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2\text{)}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a \cdot \bar{k}_0 \cdot \frac{1}{[\text{HOx}]^3} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad \text{d'où} \quad a \cdot \bar{k}_0 = (9,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-8} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}\text{)}$$

II.3.2. CONCLUSION

Le mécanisme proposé basé sur une limitation cinétique par la réaction de solvation du complexe neutre $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ décrit convenablement les différentes influences chimiques.

Les valeurs moyennes des constantes cinétiques \bar{k}_0 et \bar{k}_0 sont alors les suivantes :

$$a \cdot \bar{k}_0 = (5,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

$$a \cdot \bar{k}_0 = (7,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

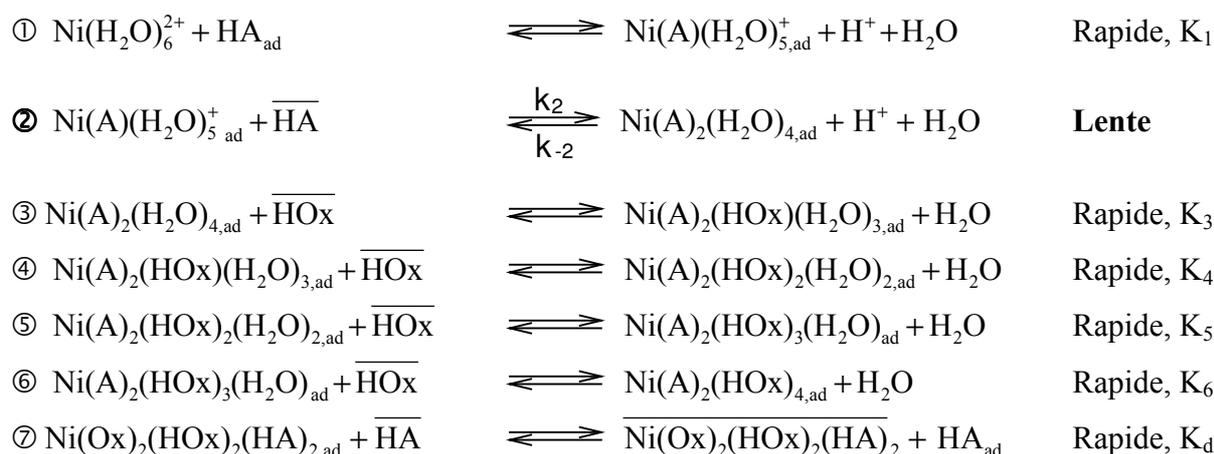
Par ailleurs, les ordres partiels apparents bruts obtenus (tableau IV-8) sont compatibles avec l'expression de $a.k_g$, tout comme le complexe extrait déterminé ici, est cohérent avec les données thermodynamiques de la partie III.

II.4. MECANISME D'EXTRACTION DU NICKEL PAR LE MELANGE EHO ET D₂EHPA

Tout comme pour le cas des extractants seuls, les schémas réactionnels proposés s'appuient sur une limitation par une réaction interfaciale. Toutefois, et alors que le mécanisme d'extraction par la EHO seule fait intervenir une étape de déprotonation de l'oxime, prouvée lente, c'est la déprotonation de l'acide organophosphoré, autrement plus facile, qui régit le processus d'extraction du nickel par le mélange (EHO + D₂EHPA). De toute évidence, D₂EHPA possède un caractère plus acide que l'oxime, son proton est plus labile.

Par ailleurs, au vu de sa structure, la molécule d'acide phosphorique D₂EHPA est beaucoup plus tensioactive que la EHO. La saturation de l'interface liquide-liquide sera assurée prioritairement par l'acide organophosphoré. On pourrait en toute rigueur supposer que la concentration de l'espèce adsorbée à l'interface est constante : $[HDEHP]_{ad} = \text{constante}$.

II.4.1. SCHEMA REACTIONNEL



Compte tenu du fait que les coefficients d'activités sont constants en phase organique, les constantes apparentes des différentes réactions peuvent s'exprimer ainsi :

$$K_1 = \frac{[Ni^+(A)(H_2O)_{5,ad}] \cdot [H^+]}{[Ni^{2+}(H_2O)_6] \cdot [HA]_{ad}} = \frac{[Ni^+(A)(H_2O)_{5,ad}] \cdot [H^+]}{x \cdot [HA]_{ad}}$$

$$K_3 = \frac{[Ni(A)_2(HOx)(H_2O)_{3,ad}]}{[Ni(A)_2(H_2O)_{5,ad}] \cdot [HOx]} \quad K_4 = \frac{[Ni(A)_2(HOx)_2(H_2O)_{2,ad}]}{[Ni(A)_2(HOx)(H_2O)_{3,ad}] \cdot [HOx]}$$

$$K_5 = \frac{[Ni(A)_2(HOx)_3(H_2O)_{ad}]}{[Ni(A)_2(HOx)_2(H_2O)_{2,ad}] \cdot [HOx]} \quad K_6 = \frac{[Ni(A)_2(HOx)_4,ad]}{[Ni(A)_2(HOx)_3(H_2O)_{ad}] \cdot [HOx]}$$

$$K_d = \frac{[\overline{Ni(A)_2(HOx)_4}] \cdot [HA]_{ad}}{[HA] \cdot [Ni(A)_2(HOx)_4,ad]} = \frac{y \cdot [HA]_{ad}}{[HA] \cdot [Ni(Ox)_2(HOx)_4,ad]}$$

La vitesse de la réaction limitante (réaction ②) s'écrit comme suit :

$$r_2 = k_2 \cdot [Ni(A)(H_2O)_5]_{ad} \cdot \overline{[HA]} - k_{-2} \cdot [Ni(A)_2(H_2O)_4]_{ad}$$

Comme pour les autres études, on remplace $[Ni(A)(H_2O)_5]_{ad}$ et $[Ni(A)_2(H_2O)_4]_{ad}$ par leur expression respective. Ce qui conduit finalement à :

$$r_2 = (\vec{k}_2 + \overleftarrow{k}_2) \cdot (x - x_{eq}) \quad (IV-17)$$

avec :

$$\vec{k}_2 = k_2 \cdot K_1 \cdot [HA]_{ad} \frac{\overline{[HA]}}{[H^+]} \quad \text{et} \quad \overleftarrow{k}_2 = \frac{k_{-2} [HA]_{ad} \cdot [H^+]}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_d \cdot [HA] \cdot [HOx]^4} \quad (IV-18)$$

$$x = [Ni]_{aq} = [Ni(H_2O)_6^{2+}] \quad \text{et} \quad y = [Ni]_{org} = \overline{[Ni(A)_2(HOx)_4]}$$

Par ailleurs, le coefficient de distribution du nickel à l'équilibre déduit de l'expression cinétique est totalement compatible avec les résultats établis dans l'étude thermodynamique :

$$D = \frac{y_{eq}}{x_{eq}} = \frac{\vec{k}_{2eq}}{\overleftarrow{k}_{2eq}} = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_d \cdot \overline{[HOx]}^4 \cdot \overline{[HA]}^2}{k_{-2} [H^+]^2}$$

Le coefficient volumique global de transfert global s'écrit alors sous deux formes, suivant que l'on connaît ou non l'aire interfaciale de contact entre les deux phases :

Aire interfaciale inconnue :

$$a \cdot k_g = a \cdot k_2 \cdot K_1 \cdot [HA]_{ad} \frac{\overline{[HA]}}{[H^+]} + \frac{a \cdot k_{-2} [HA]_{ad}}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_d} \frac{[H^+]}{[HA] \cdot [HOx]^4}$$

ou encore :

$$a \cdot k_g = a \cdot \vec{k}_0 \frac{\overline{[HA]}}{[H^+]} + a \cdot \overleftarrow{k}_0 \frac{[H^+]}{[HA] \cdot [HOx]^4} \quad (IV-19)$$

Aire interfaciale constante et connue :

$$k_g = k_2 \cdot K_1 \cdot [HA]_{ad} \frac{\overline{[HA]}}{[H^+]} + \frac{k_{-2} [HA]_{ad}}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_d} \frac{[H^+]}{[HA] \cdot [HOx]^4}$$

ou encore :

$$k_g = \vec{k}_0 \frac{\overline{[HA]}}{[H^+]} + \overleftarrow{k}_0 \frac{[H^+]}{[HA] \cdot [HOx]^4} \quad (IV-20)$$

Avec :

$$\bar{k}_0 = k_2 \cdot K_1 \cdot [HA]_{ad} \quad \text{et} \quad \bar{k}_0 = \frac{k_{-2} [HA]_{ad}}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_d} \quad (\text{IV-21})$$

Cette constante cinétique est fonction de trois paramètres chimiques, à savoir le pH, les concentrations en EHO et en D₂EHPA. Nous allons étudier l'influence de ces différents paramètres sur la constante de vitesse de réaction.

Comme nous l'avons déjà mentionné plus avant, deux types de cellule ont été utilisés : cellule agitée homothétique du type Rushton et cellule à aire interfaciale constante du type Armollex. La validation expérimentale se fait dans cet ordre.

Comme dans le cas précédent, nous transformons l'expression de la vitesse (IV-19 ou IV-20) pour se ramener à une fonction affine. On procède comme suit :

1) Validation à [EHO] et [D₂EHPA] constants, pH variable :

On trace $a \cdot k_g [H^+]$ pour la cellule homothétique, et $k_g [H^+]$ pour la cellule Armollex en fonction de $[H^+]^2$. On s'attend à trouver une droite de :

	Cellule Homothétique	Cellule Armollex
Pente	$\frac{a \cdot \bar{k}_0}{[HA] \cdot [HOx]^4}$	$\frac{\bar{k}_0}{[HA] \cdot [HOx]^4}$
Ordonnée à l'origine	$a \cdot \bar{k}_0 [HA]$	$\bar{k}_0 [HA]$

2) Validation à $[H^+]$ et [D₂EHPA] constants, $[HOx]$ variable :

On trace $a \cdot k_g \cdot [HOx]^4$ pour la cellule homothétique, et $k_g \cdot [HOx]^4$ pour la cellule Armollex, en fonction de $[HOx]^4$, on s'attend à trouver une droite de :

	Cellule Homothétique	Cellule Armollex
Pente	$a \cdot \bar{k}_0 \frac{[HA]}{[H^+]}$	$\bar{k}_0 \frac{[HA]}{[H^+]}$
Ordonnée à l'origine	$a \cdot \bar{k}_0 \frac{[H^+]}{[HA]}$	$\bar{k}_0 \frac{[H^+]}{[HA]}$

3) Validation à $[H^+]$ et $[EHO]$ constants, $[HA]$ variable :

On trace $a.k_g \overline{[HA]}$, pour la cellule homothétique, et $k_g \overline{[HA]}$, pour la cellule Armollex, en fonction de $\overline{[HA]}^2$. On s'attend à trouver une droite de :

	Cellule Homothétique	Cellule Armollex
Pente	$a.\bar{k}_0 \frac{1}{[H^+]}$	$\bar{k}_0 \frac{1}{[H^+]}$
Ordonnée à l'origine	$a.\bar{k}_0 \frac{[H^+]}{[HOx]^4}$	$\bar{k}_0 \frac{[H^+]}{[HOx]^4}$

II.4.2. VALIDATION EXPERIMENTALE EN CELLULE HOMOTHETIQUE FORTEMENT AGITEE

II.4.2.1. INFLUENCE DU pH

Selon l'expression (IV-19), la fonction $\{ a.k_g [H^+] = f([H^+]^2) \}$ est affine, tout autre paramètre étant maintenu égal par ailleurs. Les résultats sont illustrés sur la figure IV-55.

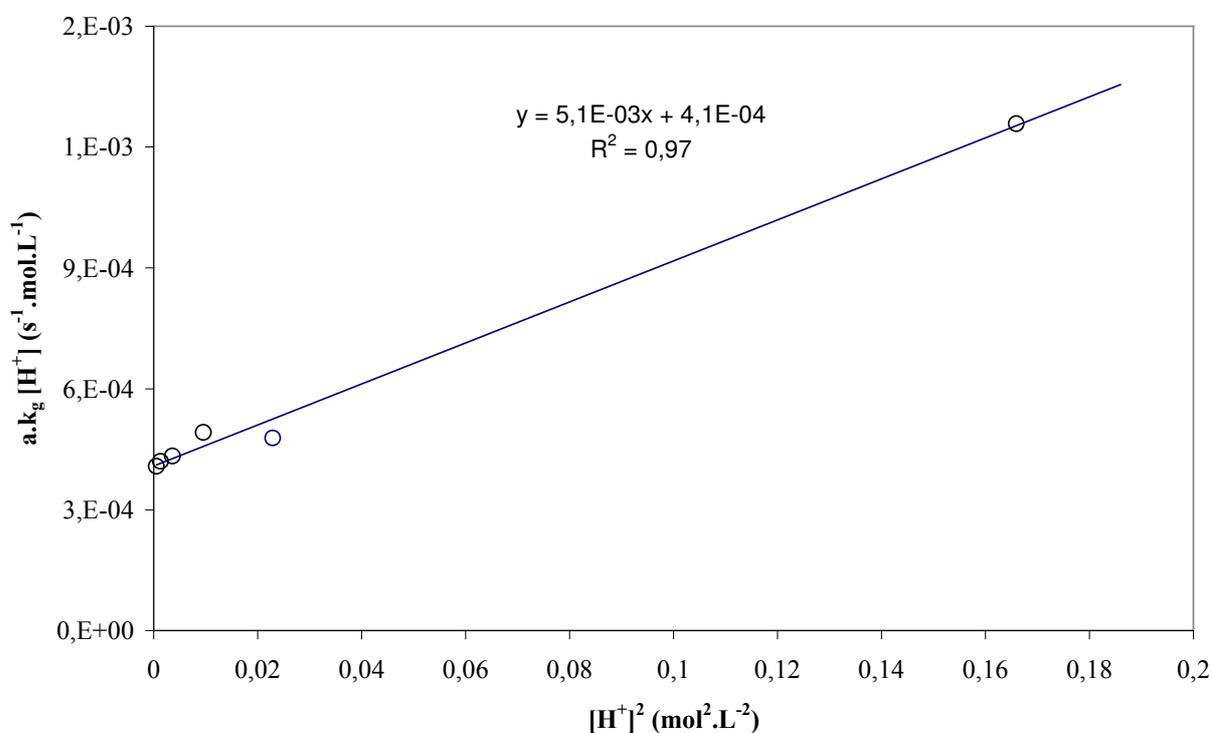


Figure IV-55 : Variation de la constante cinétique en fonction du pH. $[HOx]=0,507 mol.L^{-1}$, $[D_2EHPA]=0,24 mol.L^{-1}$, $[NH_4NO_3]=0,2 mol.L^{-1}$, $700 tr.min^{-1}$.

La fonction linéaire obtenue est la preuve de la validité du modèle cinétique postulé. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permettent d'avoir accès aux valeurs des constantes suivantes :

$$\text{Pente} = \frac{a \cdot \bar{k}_0}{[\text{HA}] \cdot [\text{HOx}]^4} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L)} \quad \text{d'où} \quad a \cdot \bar{k}_0 = (6,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-9} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4})$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a \cdot \bar{k}_0 \cdot [\text{HA}] = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad \text{d'où} \quad a \cdot \bar{k}_0 = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ (s}^{-1})$$

II.4.2.2. VARIATION DE LA CONCENTRATION EN EHO

Compte tenue de l'expression de la constante cinétique, la fonction $a \cdot k_g \cdot [\text{HOx}]^4 = f([\text{HOx}]^4)$ est affine. La figure IV-56 illustre ces variations.

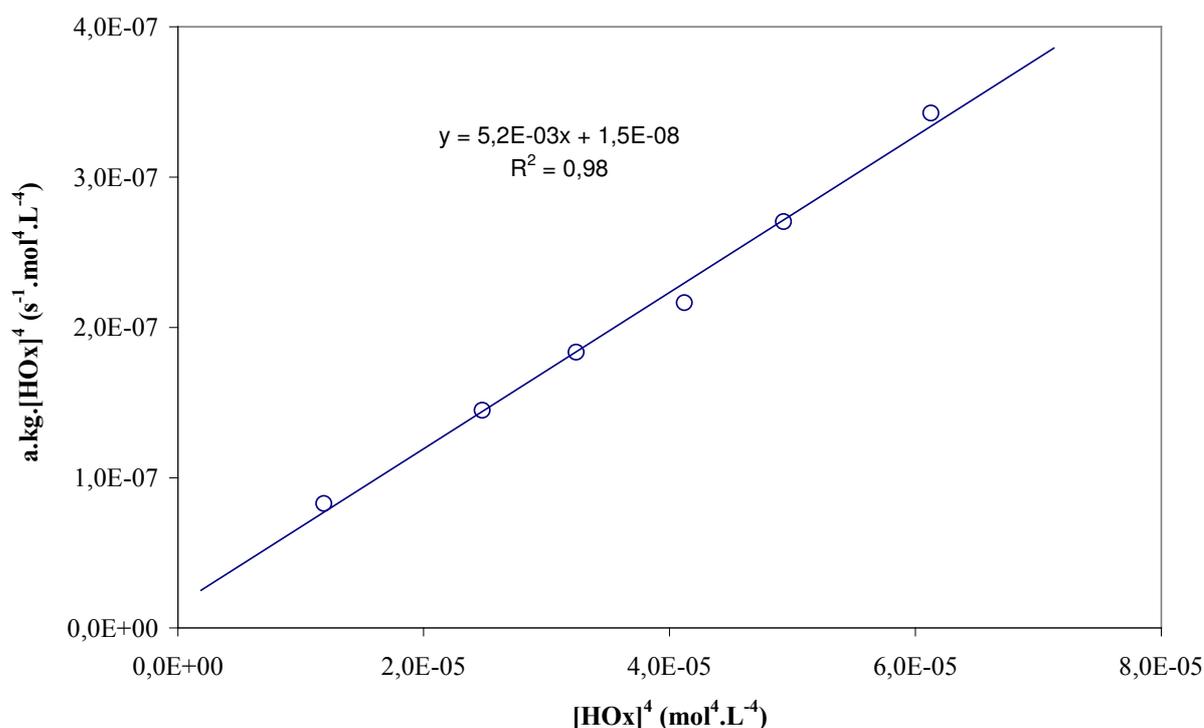


Figure IV-56 : Variation de la constante cinétique en fonction de la concentration en EHO. $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,1$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $700 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$.

Nous obtenons une fonction affine, ce qui est une preuve de la cohérence du modèle cinétique et de sa validité. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite nous donnent accès aux valeurs des constantes cinétiques :

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0 \frac{[\overline{\text{HA}}]}{[\text{H}^+]} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad \text{d'où} \quad a.\bar{k}_0 = (2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a.\bar{k}_0 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}\text{)}$$

$$\text{d'où} \quad a.\bar{k}_0 = (4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}\text{)}$$

II.4.2.3. VARIATION DE LA CONCENTRATION EN D₂EHPA

L'expression la plus générale de $a.k_g$ montre que la fonction $a.k_g.[\text{HA}] = f([\text{HA}]^2)$ permet de modéliser les points expérimentaux $(a.k_g.[\text{HA}], [\text{HA}]^2)$:

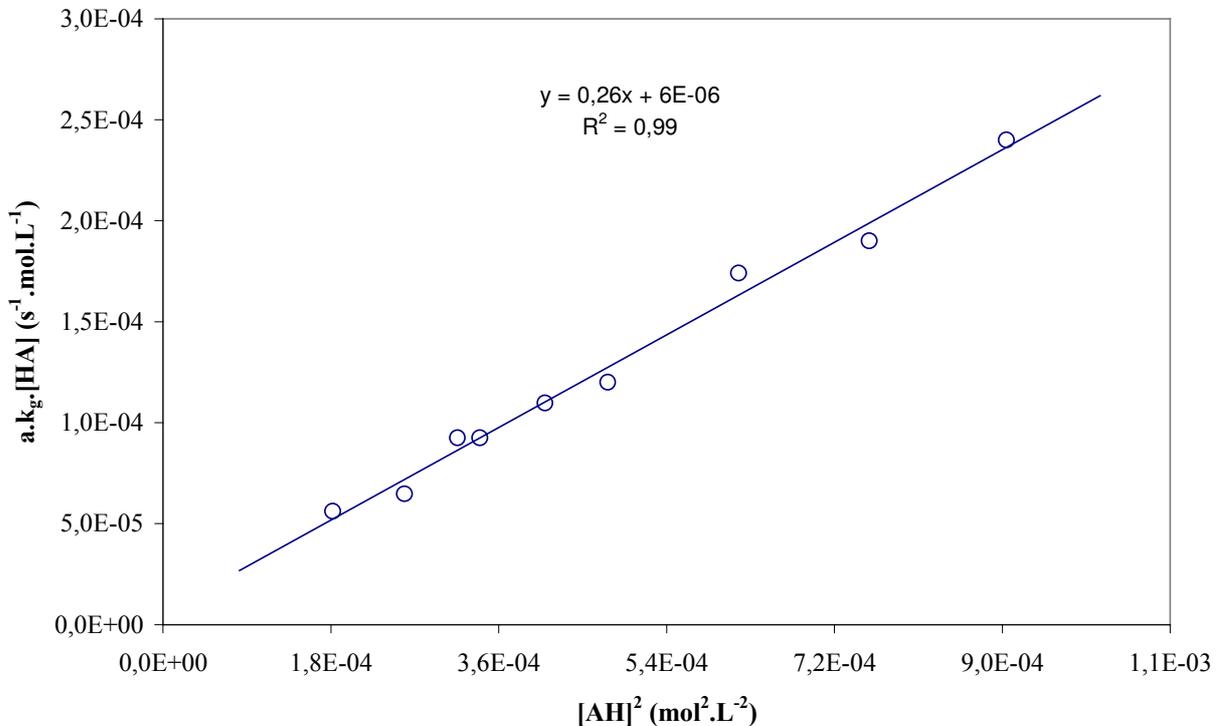


Figure IV-57 : Variation de la constante cinétique en fonction de la concentration en EHO. $[\text{EHO}] = 0,507 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,1$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $700 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$.

La courbe obtenue (Figure IV-57) est une droite ; ce qui valide le modèle cinétique proposé. La pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent d'accéder aux valeurs des constantes cinétiques :

$$\text{Pente} = a.\bar{k}_0 \frac{1}{[\text{H}^+]} = 0,26 \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L)} \quad \text{d'où} \quad a.\bar{k}_0 = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = a \cdot \bar{k}_0 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HOx}]^4} = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{d'où } a \cdot \bar{k}_0 = (5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4})$$

II.4.3. CONCLUSION

Le mécanisme proposé décrit convenablement les différentes influences chimiques. Les valeurs moyennes des constantes cinétiques $a \cdot \bar{k}_0$ et $a \cdot \bar{k}_0$ sont alors les suivantes :

$$a \cdot \bar{k}_0 = (2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ (s}^{-1})$$

$$a \cdot \bar{k}_0 = (5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4})$$

II.4.4. VALIDATION EXPERIMENTALE EN CELLULE ARMOLLEX

II.4.4.1. INFLUENCE DU PH

La figure IV-58 illustre les variations $k_g \cdot [\text{H}^+] = f([\text{H}^+]^2)$.

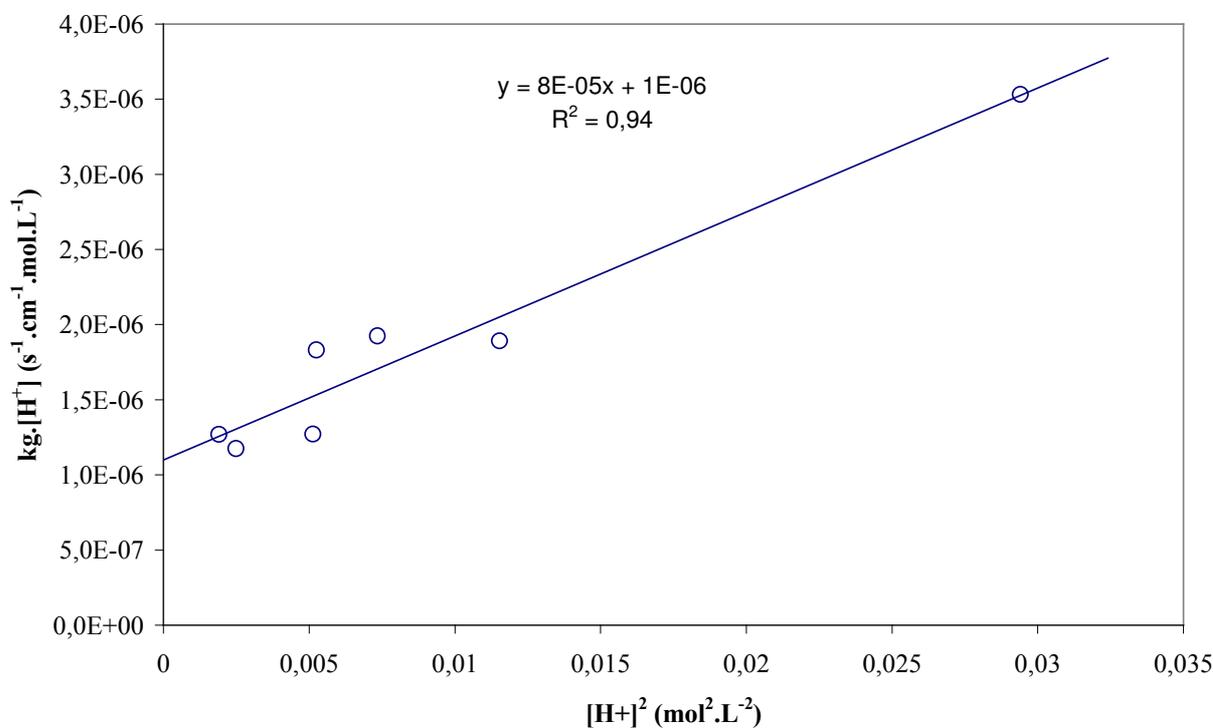


Figure IV-58 : Variation de la constante cinétique en fonction du pH. $[\text{HOx}] = 0,507 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $270 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$; Cellule Armollex.

La fonction obtenue est affine : c'est la preuve que le modèle cinétique postulé est valide. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permettent d'avoir accès aux valeurs des constantes suivantes :

$$\text{Pente} = \frac{\bar{k}_0}{[\text{HA}] \cdot [\text{HOx}]^4} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L)}$$

$$\text{d'où } \bar{k}_0 = (9,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-11} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4})$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \bar{k}_0 \cdot [\text{HA}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{ d'où } \bar{k}_0 = (1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

II.4.4.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN EHO

Afin de modéliser les points expérimentaux ($k_g \cdot [\text{HOx}]^4, [\text{HOx}]^4$), Le même modèle que dans le cas de la cellule agitée est utilisé : $k_g \cdot [\text{HOx}]^4 = f([\text{HOx}]^4)$. La figure IV-59 présente ces variations.

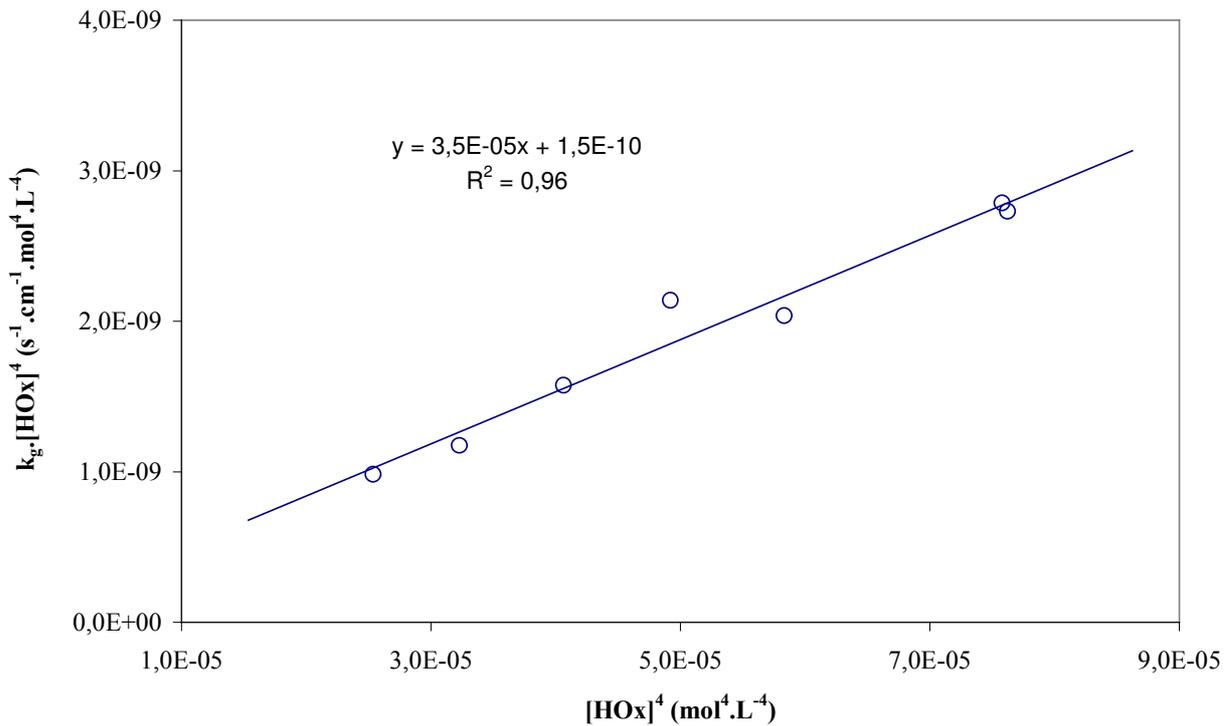


Figure IV-59 : Variation de la constante cinétique en fonction de la concentration en EHO. $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,27$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $270 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, cellule Armolex.

La courbe obtenue est une droite, confirmant ainsi le mécanisme cinétique postulé. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite permettent d'accéder aux valeurs des constantes cinétiques.

$$\text{Pente} = \bar{k}_0 \frac{[\overline{\text{HA}}]}{[\text{H}^+]} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \text{ d'où } \bar{k}_0 = (1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \bar{k}_0 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4})$$

$$\text{d'où } \bar{k}_0 = (5,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4})$$

II.4.4.3. INFLUENCE DU D₂EHPA

La figure IV-60 présente les points expérimentaux modélisés par la fonction : $k_g \cdot [\text{HA}] = f([\text{HA}]^2)$.

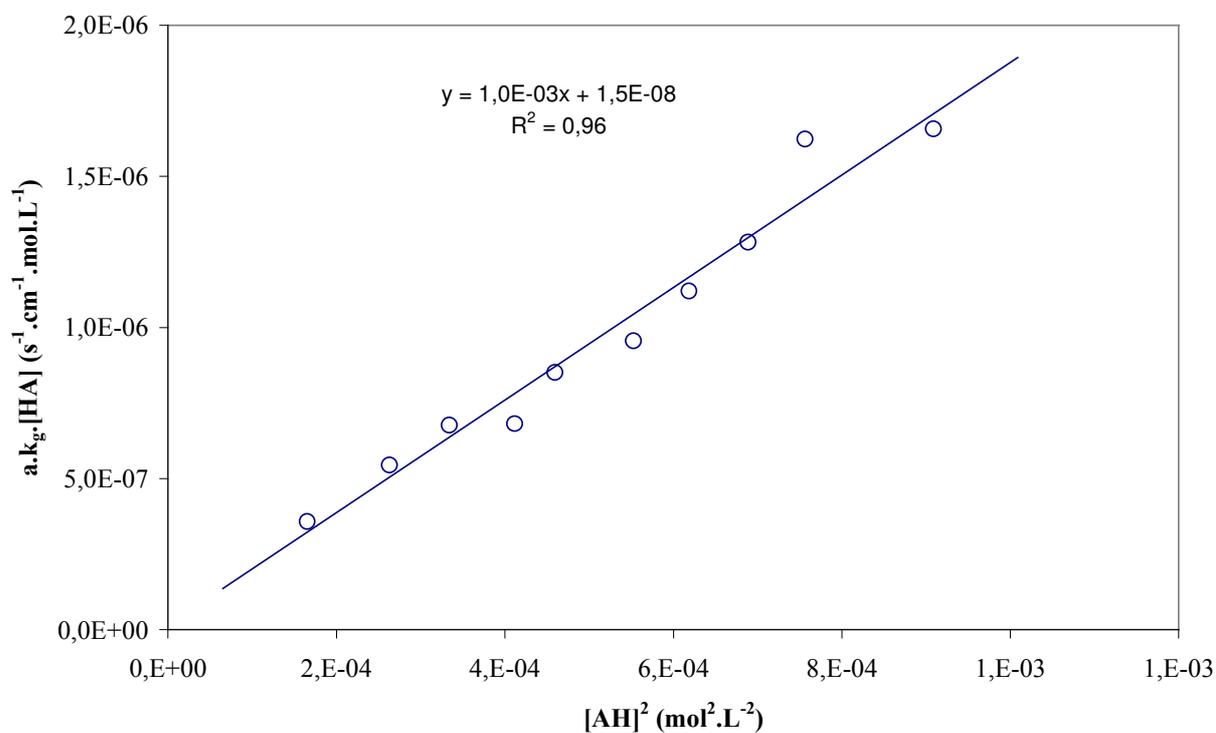


Figure IV-60 : Variation de la constante cinétique en fonction de la concentration en D₂EHPA. [EHO]=0,295 mol.L⁻¹, pH=1,27, [NH₄NO₃]=0.2 mol.L⁻¹, 270 tr.min⁻¹, cellule Armolex.

La fonction obtenue affine : la droite valide le modèle cinétique. La pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent d'accéder aux valeurs des constantes cinétiques :

$$\text{Pente} = \bar{k}_0 \frac{1}{[\text{H}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L)} \quad \text{d'où} \quad \bar{k}_0 = (8,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1})$$

$$\text{Ordonnée à l'origine} = \bar{k}_0 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HOx}]^4} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{d'où} \quad \bar{k}_0 = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4})$$

II.4.5. CONCLUSION

Le mécanisme proposé permet de rendre compte des différentes influences chimiques. Les valeurs moyennes des constantes cinétiques \bar{k}_0 et \bar{k}_0 , en cellule Armollex sont les suivantes :

$$\bar{k}_0 = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$\bar{k}_0 = (5,7 \pm 1,6) \cdot 10^{-11} \text{ (s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4})$$

La comparaison entre les valeurs expérimentales de k_g et celle calculées conformément au schéma réactionnel proposé confirme la validité de ce modèle cinétique. La figure IV-61 présente donc les valeurs de k_g issues de la cellule Armollex ainsi que celles issues de la cellule homothétique (compte tenu de la surface interfaciale).

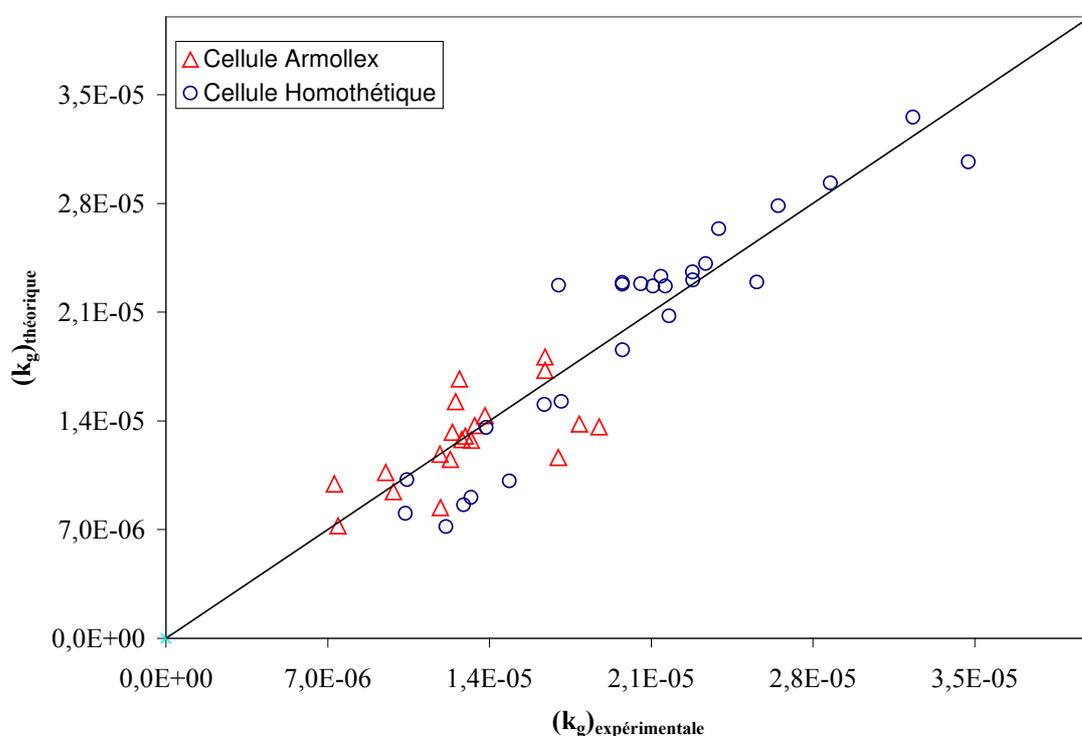


Figure IV-61 : Comparaison des valeurs de k_g théorique et expérimentale.

Par ailleurs, les ordres partiels apparents bruts obtenus (tableau IV-8) sont compatibles avec l'expression de $a.k_g$ et les valeurs de $a.\bar{k}_0$, \bar{k}_0 , $a\bar{k}_0$ et \bar{k}_0 déterminées à la fois en cellule Armollex et en cellule homothétique.

De plus le composé extrait mis au jour ici ($NiA_2(HOx)_4$) est tout à fait compatible avec les données thermodynamiques de la partie III relatif au mélange EHO-D₂EHPA.

II.4.6. ESTIMATION DE L'AIRES INTERFACIALE DE LA CELLULE HOMOTHETIQUE

L'étude du mécanisme cinétique du même système chimique dans une cellule Armollex d'aire interfaciale connue et dans une cellule fortement agitée homothétique, nous a permis d'accéder aux constantes cinétiques \bar{k}_0 , \bar{k}_0 (cellule Armollex) et $a.\bar{k}_0$, $a.\bar{k}_0$ (cellule agitée).

Le système chimique étant identique, on peut alors aisément en déduire la valeur estimée de la surface interfaciale développée en cellule agitée pour une vitesse d'agitation de 700 trs.min⁻¹.

$$a = 290 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$$

On observe ici que la valeur de l'aire interfaciale volumique est cohérente aux incertitudes près avec la valeur de cette même aire déterminée dans le chapitre I-8-4 de la partie IV.

II.4.7. CONCLUSION

Il n'existe dans la littérature quasiment aucune étude cinétique faisant intervenir à la fois une oxime et un acide organophosphoré. Il est donc difficile de comparer nos résultats à l'appui de la bibliographie. Cependant, on peut expliquer l'accélération de la vitesse d'extraction par l'intervention du D₂EHPA comme échangeur cationique. Son hydrogène acide étant plus labile, la réaction de déprotonation sera beaucoup plus facile et la cinétique globale de la réaction s'en trouvera accélérée.

De ce fait, en présence de D₂EHPA l'étape limitante n'est plus la réaction entre le complexe chargé $Ni(Ox)^+$ et l'oxime HOx mais entre le complexe neutre $Ni(A)(H_2O)_5^+$ et un monomère de D₂EHPA. Ce qui permet d'expliquer que la cinétique de la réaction est du même ordre de grandeur que la réaction ne faisant pas intervenir D₂EHPA seul.

Contrairement à ce qui a pu être montré dans les cas de mélange d'ortho-hydroxyoximes et d'oxime aliphatique [12] il ne s'agit pas simplement d'une catalyse puisque le complexe final fait intervenir à la fois la EHO et le D₂EHPA.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail porte sur l'extraction du nickel par la 2-éthylhexanal oxime (EHO) seule et mélangée avec l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D₂EHPA). Il s'inscrit dans le cadre d'une recherche d'extractants performants (commercialisés ou à synthétiser) susceptibles d'extraire les métaux en milieu acide. Le nickel a été choisi en tant que métal valorisable et qui plus, est difficilement extractible du fait de sa forte affinité hydrophile. Le choix du milieu acide est motivé par sa fréquence dans les applications industrielles en hydrométallurgie (jus de lixiviation acide de minerais, bains usés de traitement de surface, ...).

La performance d'un extractant correspond à sa capacité d'extraire sélectivement, vite et bien. Une recherche bibliographique exhaustive a montré que peu ou pas d'extractants répondent simultanément aux exigences de performance requises. L'idée générique est donc de chercher à améliorer les performances d'un extractant prometteur existant après un examen approfondi de ses limitations et une compréhension fine de ses mécanismes d'extraction. A cet effet, les oximes – et en particulier, la 2-éthylhexanal oxime (EHO)- semblent présenter le meilleur profil.

N'étant pas commercialisée, nous avons procédé à la **synthèse organique** de la 2-éthylhexanal oxime (EHO) à partir du chlorure d'hydroxylammonium et du 2-éthylhexanol. Après purification par distillation, l'oxime présente un degré de pureté de 98 %. Sa caractérisation a été faite par différentes techniques : RMN, IR, CPG. Toutefois, des essais préliminaires ont montré : 1- l'extrême lenteur de la cinétique d'extraction du nickel par l'EHO ($t_{1/2}$ de l'ordre de l'heure), 2- l'amélioration significative provoquée par l'addition d'un acide organophosphoré, D₂EHPA. L'approche expérimentale a été alors structurée pour aboutir à une compréhension approfondie des mécanismes d'extraction de l'oxime seule ou mélangée avec l'acide, afin de comprendre les limitations cinétiques et y remédier.

L'étude de l'extraction du nickel par la EHO et/ou le D₂EHPA nécessite que l'on connaisse les différents types d'agrégats susceptibles d'être présents en solution organique. L'**étude de l'agrégation** des extractants a été conduite par osmométrie (VPO) et a permis de montrer la présence dans le dodécane de monomères, de dimères et de trimères, aussi bien avec l'oxime que dans le D₂EHPA dans le domaine de concentration exploré. Les constantes d'agrégation des différents multimères ont été estimées et les diagrammes de répartition des espèces établis. Dans le cas du mélange EHO - D₂EHPA, l'étude a montré l'absence de complexe mixte.

Une **étude thermodynamique** exhaustive de l'extraction du nickel par l'oxime EHO seule ou mélangée avec l'acide organophosphoré D₂EHPA a été entreprise pour différents milieux aqueux : NH₄NO₃, NaNO₃ ou NaCl.

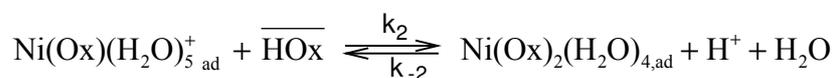
- Avec la EHO seule et en milieu nitrate, nous avons montré qu'aucune molécule de sel n'intervient directement dans la structure du complexe organique extrait, même si le sel affecte la performance d'extraction puisque l'ammoniaque forme des complexes non extraits avec le nickel(II) et que les nitrates déplacent le pH d'équilibre par formation de nitrates de nickel. Dans ces conditions, l'extraction n'a lieu qu'en milieu faiblement acide ($\text{pH} > 5$) et, selon la concentration en oxime, les complexes extraits sont : $\text{Ni}(\text{Ox})_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{Ni}(\text{Ox})_2(\text{HOx})_4$.
- En milieu NaCl, l'extraction du nickel(II) par la EHO est réalisable à partir d'un milieu fortement acide du fait de l'intervention des chlorures dans le complexe extrait, imputée à la solvatation du chlorure de nickel neutre NiCl_2 par la EHO en milieu acide. D'un point de vue thermodynamique, deux mécanismes ont été mis en évidence selon le domaine de pH. Les complexes organiques extraits sont :
 - $\text{pH} > 4$: $\text{NiCl}(\text{Ox})(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{NiCl}(\text{Ox})(\text{HOx})_4$ pour de fortes concentrations de EHO ;
 - $\text{pH} < 4$: $\text{NiCl}_2(\text{HOx})_3(\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{NiCl}_2(\text{HOx})_4$ pour de fortes concentrations de EHO.

Dans le cas du mélange d'extractants EHO - D_2EHPA , l'extraction du nickel est considérablement améliorée aussi bien d'un point de vue thermodynamique (synergisme) que cinétique ($t_{1/2}$ de l'ordre de la minute) et ce, pour des milieux plus acides ($\text{pH} < 1$).

Le complexe organique extrait ne fait pas intervenir le sel de fond, qu'il soit nitrate d'ammonium ou chlorure de sodium. Par ailleurs, l'équation d'équilibre d'extraction a été établie et la stœchiométrie du complexe extrait identifiée : $\text{Ni}(\text{A})_2(\text{HOx})_4$. Cette conclusion a été également confortée par une étude iso-moléculaire.

Une **étude cinétique** systématique a été également conduite afin d'aboutir à une compréhension approfondie des mécanismes réactionnels mis en jeu pour identifier les raisons des limitations cinétiques de l'oxime et clarifier l'amélioration apportée par le co-extractant. L'étude expérimentale a été entreprise pour l'oxime seule ou en mélange dans une cellule agitée homothétique du type *Rushton*, conçue à cet effet. Dans le cas du mélange d'extractants, le travail a été également complété par une étude dans une cellule à aire interfaciale constante du type *Armollex*. Après nous être assuré de la nature chimique du régime de transfert suite à l'étude préalable de l'influence des paramètres hydrodynamiques, nous avons exploré systématiquement l'influence des paramètres chimiques.

- En milieu nitrate d'ammonium, une approche « brute » a permis d'identifier les ordres partiels apparents par rapport aux concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel : 1 pour EHO et protons, 0 pour le métal et le sel. Un mécanisme cinétique cohérent permettant de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus aussi bien d'un point de vue thermodynamique que cinétique a été élaboré et validé. Il s'appuie sur une limitation cinétique par la réaction interfaciale d'échange cationique entre le complexe métallique chargé et la deuxième molécule d'oxime adsorbée :

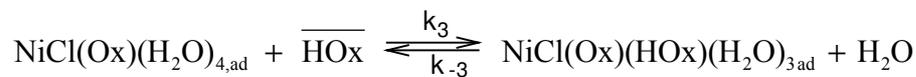


La limitation cinétique est donc imputée à la difficulté de déprotonation de l'oxime, acide très faible au sens de Lewis.

- Tout comme pour l'étude thermodynamique, l'extraction du nickel par l'oxime à partir d'un milieu chlorure, se fait par deux mécanismes réactionnels différents selon le domaine d'acidité :

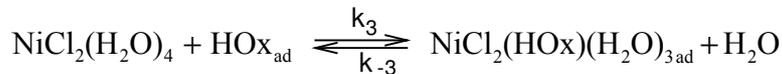
- Milieu chlorure (pH > 4) :

Les ordres partiels apparents sont égaux à 1 pour l'oxime et les chlorures, -1/2 pour les protons et 0 pour le nickel. Le mécanisme cinétique que nous avons proposé est cohérent à la fois avec ces ordres partiels apparents et avec les données thermodynamiques. L'étape limitante correspond à la réaction interfaciale de solvation de la deuxième molécule d'oxime (EHO) avec le complexe neutre $\text{NiCl(Ox)(H}_2\text{O)}_{4,\text{ad}}$:



- Milieu chlorure (pH < 4) :

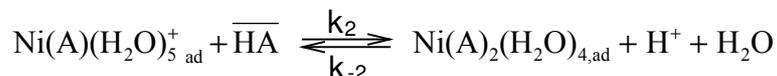
Les ordres partiels apparents sont respectivement égaux à : 1 pour les chlorures et l'oxime et 0 pour les protons et le métal. Un mécanisme réactionnel permettant de rendre compte de l'ensemble des résultats thermodynamiques et cinétiques a été proposé et validé expérimentalement. Il stipule que la limitation cinétique est localisée au niveau de la réaction interfaciale de solvation du complexe neutre $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ par une molécule d'oxime adsorbée à l'interface :



Dans les deux cas, la limitation cinétique est liée à la forte stabilité des liaisons eau-nickel dans le complexe extrait, ce qui rend difficile la substitution d'une molécule d'eau par l'oxime.

L'ajout d'un co-extractant, D_2EHPA , a engendré un phénomène de synergisme thermodynamique et une catalyse de la réaction d'extraction. L'étude cinétique nous a permis de prouver que c'est le D_2EHPA qui perd son proton –autrement plus labile que celui de l'oxime- pour former le complexe neutre $\text{Ni(A)}_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Les ordres partiels apparents sont respectivement égaux à 1 pour le D_2EHPA , 0 pour la EHO et -1 par rapport aux protons.

Un mécanisme réactionnel original, permettant de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux établis et tout à fait compatible avec les considérations physico-chimiques évoquées, a été élaboré et validé. Il s'appuie sur une limitation cinétique par la réaction interfaciale entre le complexe chargé du nickel(II) et la deuxième molécule de D_2EHPA :



La rapidité de la réaction en présence du mélange d'extractants a rendu possible l'étude de la cinétique d'extraction dans une cellule à aire interfaciale constante. Nous avons pu ainsi confirmer les valeurs des ordres partiels apparents obtenus avec la cellule agitée homothétique. Par ailleurs, la comparaison des constantes de vitesses d'extraction obtenues avec les deux types de cellule a permis d'estimer l'aire interfaciale spécifique, autrement difficile à appréhender, développée dans la cellule agitée : $(4,2 \pm 0,6) \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$.

Ce travail de recherche nous a permis d'étudier un système d'extraction suffisamment performant pour extraire le nickel(II) d'un milieu acide. Cette contribution se distingue par sa pluridisciplinarité, son originalité et sa complétude : de la synthèse organique à la chimie des solutions, en passant par l'étude de l'agrégation. Pour étendre la validité des conclusions établies ou affiner la compréhension des phénomènes mis en jeu, deux axes ont été appréhendés à chacune des étapes : deux extractants (oxime seule ou mélangée avec l'acide organophosphoré), deux milieux aqueux (nitrates et chlorure), deux aspects (thermodynamique et cinétique) et deux techniques d'étude cinétique (cellule agitée homothétique et cellule à aire interfaciale constante). Les mécanismes réactionnels originaux qui ont été proposés et validés expérimentalement ont permis non seulement de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux établis, mais également une compréhension fine des limitations cinétiques en vue d'y remédier. L'ensemble des informations obtenues pourrait éclairer avantageusement une recherche d'une synthèse raisonnée d'une oxime performante.

Dans la perspective d'une application industrielle du mélange d'extractants oxime-acide organophosphoré, les premiers tests montrent que la sélectivité de l'extraction, par le mélange EHO- D₂EHPA, du nickel vis-à-vis du cobalt (métal voisin « incontournable », de propriétés chimiques similaires) est satisfaisante ; toutefois, des études thermodynamiques complémentaires sont nécessaires pour la quantifier et l'optimiser. D'autres métaux pourraient également être concernés tels que le Manganèse, le Fer, le Cuivre ou le Zinc.

D'un point de vue plus fondamental, il serait intéressant d'approfondir l'étude de la structure des complexes extraits par des techniques physiques telles que la spectroscopie Raman, Infra rouge, EPR, RMN ou la diffraction X.

Notre contribution pourrait se révéler tout à fait utile pour initier une recherche autour de la synthèse raisonnée d'une oxime susceptible de répondre aux critères de performances énoncés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les références bibliographiques sont présentées de la manière suivante :

Auteur, Provenance (Journal, Conférence, Livre, Doctorat, ect.), numéro(volume), pages, année.

- [1] Paul Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, 1963.
- [2] King Bruce R., Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, vol. 5, 2392-2411, 1998.
- [3] Tremillon B., Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [4] Marcus Y., Kertes A.S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, 1969.
- [5] Higbie R., Trans. AICHE, 35, 365, 1935.
- [5^{bis}] Danckwerts P.V., Ind. Eng. Chem., 43, 1460, 1951.
- [6] Moulin J-P., Pareau D., Rakib M., Stambouli M., Transfert de matière –cinétique du transfert de matière entre deux phases., Techniques de l'ingénieur, J. 1075, p. 1-20.
- [7] Treybal R.E., Liquid Extraction, Mc Graw-Hill 2^{ème} ed., 1963.
- [8] Foulon C., Pareau D., Durand G., Hydrometallurgy, 51, 139-153, 1999.
- [9] Shih-Yao B. Hu, John M. Wiencek, Separation Science and Technology, 35 (4), 469-481, 2000.
- [10] Sperline R. P., Freiser H., Solvent Extraction and Ion Exchange, 10 (2), 297-312, 1992.
- [11] Sato T., Sato K., Ito M., Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 665-670, 1996.
- [12] Preston John S., Journal Inorganic Nuclear Chemistry, 42, 441-447, 1980.
- [13] Parija Chinmay, Reddy B.R., Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 49, 255-261, 1998.
- [14] Parija Chinmay, Bhaskara Sarma P.V.R., Hydrometallurgy, 54, 195-204, 2000.
- [15] Bogacki M. B., Szymanowski J., Ind. Eng. Chem. Res., 206, 215, 1990.
- [16] Chen Fuyil, Ma Hengli, Freiser Henry, Muralidharan Subramaniam, Langmuir, 11, 3235-3242, 1995.
- [17] Watarai Hitoshi, Satoh Kazuyuki, Langmuir, 10, 3913-3915, 1994.
- [19] Nishida M., Ayame A., Murozumi M., Watanabe H. And Haraguchi K., Proc. Symp. on Solvent Extraction, Hamamatsu, Japan, 25, 1986.
- [20] Pashkov G. L., Bezrukova, Volk V. N, Solvent Extraction and Ion Exchange, 4, 549, 1991.
- [21] Atwood R. L., Miller J. D., report, AIMMPE, San Francisco, Feb. 200-24, 1972.
- [22] Preston J.S., Hydrometallurgy, 11, 105-124, 1983.

- [23] Bezrukova N. P., Taraban'ko V. E., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 14(6), 1017-1036, 1996.
- [24] Reichardt Ch., *Losungsmittel-effekte in der organischen Chemie*, Chimiya, Leningrad, 1973.
- [25] Inoue Katsutoshi, Baba Yoshinari, Oka Tetsuji, Takagi Makoto, Dohtsu Kunihiro, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 4(2), 237-254, 1986.
- [26] Redden L. D., Groves R. D., *Separation Science and Technology*, 28(1-3), 201-225, 1993.
- [27] Pashkov G. L., Bezrukova N. P., Volk V. N., Fleitlich I. Yu., Pavlenko N. I., Selutin G. E., Korniyets E. D., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 9(4), 549-567, 1991.
- [28] Bogacki Mariusz B., Cote Gerard, Szymanowski Jan, *Separation Science and Technology*, 28(9), 1783-1788, 1993.
- [29] Dietz Mark L., Freiser Henry Langmuir, 7, 284-288, 1991.
- [30] Hokura Akiko, Perera Jilka M., Grieser Franz, Stevens Geoffrey W., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 16(2), 619-636, 1998.
- [31] Yuchi Akio, Murakami Hiroshi, Shiro Motoo, Wada Hiroko, Nakagawa Genkichi, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 65, 3362-3373, 1992.
- [32] Tondre C et Bounezioud, *J. of phys. Chem.*, 93(2), 846, 1989.
- [33] Yonezawa Akira, Lida Masayasu, Tanaka Junko, *chemistry Letters*, 663-664, 1997.
- [34] Mickler W., Reich A., Uhleman E., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 415-420, 1996.
- [35] Ogwuegbu M. O. C., Oforka N. C., *Hydrometallurgy*, 34, 359-367, 1994.
- [36] Preston J.S, *Hydrometallurgy*, 14, 171-188, 1985.
- [37] E. Jääskeläinen, E. Paatero, *Hydrometallurgy*, 55, 181-200, 2000.
- [38] Jääskeläinen E., Paatero E., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 421-426, 1996.
- [39] Alguacil F.J., Cobo A., *Hydrometallurgy*, 48, 291-299, 1998.
- [40] F.J. Alguacil, M. Alonso, *Hydrometallurgy*, 53, 203-209, 1999.
- [41] Przeszlakowski S., Wydra H., *Hydrometallurgy*, 8, 49-64, 1982.
- [42] Binghua Yao, Nagaosa Yukio, Satake Masatada, Nomura Akihiko, Horita Kiyoshi, *Solvent Extraction and Ion exchange*, 14(5), 849-870, 1996.
- [43] Dreisinger D. B., Cooper Charles W., *Solvent Extraction and Ion exchange*, 4(2), 317-344, 1986.
- [44] Neuman Ronald D., Zhou Nai-Fu, Wu Jinguang, Jones Matthew A., Gaonkar Anilkumar G., Park S.J., Agrawal M.L., *Separation Science and Technology*, 25(13-15), 1655-1674, 1990.
- [45] Sun Guo-Xin, Cuivrage acide Yu, Sun Si-Xiu, Yang Yong-Hui, Yang Yan-Zhao, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18(3), 517-531, 2000.
- [46] Yuan Chengye, Xu Qingren, Yuan Shengang, Long Haiyan, Shen Dingzhang, Jiang Yatong, Feng Hanzhen, Wu Fubing, Chen Wuhua, *Solvent Extraction and Ion exchange*, 6(3), 393-416, 1988.

- [47] Preston J.S., *Hydrometallurgy*, 9, 115-133, 1982.
- [48] Giganov G.P., Travkin V.F., Pushkov A.A., Yakshin V.V., Kravchenko V.V., Kotukhov S.B., Lanin V.P., Loseva M.V., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 3, 228-230, 1988.
- [49] Komasaawa I., Otake T., Higaki Y., *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, 43(12), 3351-3356, 1981.
- [50] Komasaawa I., Otake T. And Hattori I., *J. Chem. Eng. Japan*, 16(3), 210, 1983.
- [51] Komasaawa I., Otake T. And Hattori I., *J. Chem. Eng. Japan*, 16(5), 384, 1983.
- [52] Uchida S., Takahashi K. And Takeuchi H. *Proc. Symp. Solv. Ext., Metals, Hamamatsu*, Paper 1A-03.
- [53] Sainz-Diaz C.I, Klocker H., Marr R., Bart H.-J., *Hydrometallurgy*, 42, 1-11, 1996.
- [54] Sarangi K., Reddy R.B., Das P.R., *Hydrometallurgy*, 52, 253-265, 1999.
- [55] Devi N. B., Nathsarma K. C., Chakravortty V., *Hydrometallurgy*, 49, 47-61, 1998.
- [56] B.R. Reddy, Chinmay Parija, P.V.R. Bhaskara Saema, *Hydrometallurgy*, 53, 11-17, 1999.
- [57] Dreisinger D.B., Cooper W.C., *Solvent Extraction and ion Exchange*, 5(6), 1101-1110, 1987.
- [58] V. Rod., *Chem. Eng. J.*, 20, 131, 1980.
- [59] M.A. Hughes, V. Rod, *J. Chem. Soc.*, 77, paper 7, 1984.
- [60] Danesi Pier R., Reichley-Yinger L., Mason G., Kaplan L., Horwitz E. P., Diamond H., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3(4), 435-452, 1985.
- [61] Preston J.S., *Hydrometallurgy*, 10, 187-204, 1983.
- [62] Sole Kathryn C., Hiskkey Brent J., *Hydrometallurgy*, 30, 345-365, 1992.
- [63] Chinmay Parija, P.V.R. Bhaskara Sarma, *Hydrometallurgy*, 54, 195-204, 2000.
- [64] Tait Brian K., *Hydrometallurgy*, 32, 365-372, 1993.
- [65] Ralph G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society (Physical and Inorganic Chemistry)*, 85(22), November, 3533-3539, 1963.
- [66] Pearson Ralph G., *Journal of Chemical Education*, 45(9), September, 581-587, 1968.
- [67] Pearson Ralph G., *Journal of Chemical Education*, 45(10), October, 643-648, 1968.
- [68] Pearson Ralph. G., Songstad Jon, *Journal of the American Chemical Society*, 89(8), April, 1827-1836, 1967.
- [69] Rickelton W. A., Boyle R. J., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 8, 783-797, 1990.
- [70] Sabot J. L. and Bauer D., *J. inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1129-1134, 1978.
- [71] Bohm O., Sabot J. L and Bauer D, *J. Chem. Res. Synopses*, 90-91, 1979.
- [72] Nedjate H., Sabot J. L. and Bauer D., *Hydrometallurgy*, 3, 283-295, 1978.
- [73] Baldwin W. H. and Higgins C. E., *Organic thiophosphorus compounds as ligands*, U. S. Atomic Energy Commission Rep. ORNL-3320, 54-55, 1962.
- [74] Sella C. and Bauer D., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 6, 819-833, 1988.
- [75] Taube M., Siekierski S., *Nukleonika*, 6, 489, 1961.

- [76] Choppin G.R., Morgenstern A., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18(6), 1029-1049, 2000.
- [77] Akaiwa H., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 441-449, 1990.
- [78] Kawamoto H. et Akaiwa H, *Chem. Lett.*, 1451-1454, 1990.
- [79] Edited by John Xiley and Sun, *Encyclopedia of chemical technology*, New York, fourth edition, 5, 320-383, 1993.
- [80] Elizalde M. P., Cox M., Aguilar M., *Solvent Extraction and Ion exchange*, 14(5), 833-848, 1996.
- [81] A.W. Ashbrook, *Hydrometallurgy*, 1, 5-24, 1975.
- [82] J.S. Preston, R.J. Whewell, *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, 39, 1675-1678, 1977.
- [83] D.H. Liem, *Acta Chem. Scand.*, 26, 191, 1972.
- [84] Castresana J. M., Elizald M. P., Aguilar M., de Quimica Depto, Cox M., *Solvent Extraction and Ion exchange*, 6(2), 265-274, 1988.
- [85] Dalton R.F., Price R., *Proc. Solv. Extn. And Ion Exch. Soc. Chem. Ind.*, London, papier II-23, 1982.
- [86] Schwarz R.R., Phd, Thesis, Hatfield Polytechnic, 1978.
- [87] Caldentey-Navick M., Cote G., Bauer D., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 2, 91-98, 1986.
- [88] G. Cote and D. Bauer *Anal. Chem.*, 56, 2153, 1984.
- [89] Nyman B. G., Hummelstedt L., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 669-684, 1974.
- [90] D. S. Flett and D. W. West, 214, 1971.
- [91] Flett D. S., Cox M., Heels J. D., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 3, 2559-2575, 1974.
- [92] Preston J. S., Du Preez A. C., *Solvent Extraction and Ion exchange*, 14(2), 179-201, 1996.
- [93] Osseo-Asare K., Renninger D.R., *Hydrometallurgy*, 13, 45-62, 1984.
- [94] Savastano C. A., Osseo-Asare K., de Ortiz E. S. P., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 2, 345-352, 1986.
- [95] Keeney Mark Edward, Thesis, 1981.
- [96] Beckmann, *Organic Reaction*, 11, 58, 1960.
- [97] Swanson R.R., *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, 1, 3, 1979.
- [98] Ashbrook A.W., Itzkovich I., Sowa W., *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, 2, 781, 1979.
- [99] Lobana Tarlok S., Bhatia Pushvinder K., *Indian Journal of Chemistry*, 32(A), March, 273-276, 1993.
- [100] Preston John S., du Preez Anna C., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66, 86-94, 1996.
- [101] Torkestani K., Blinova O., Arichi J., Goetz-Grandmont G. J., Brunette J. P., *Solvent Extraction and Ion exchange*, 14(6), 1037-1056, 1996.
- [102] Preston J.S., Patrick J.H., Steinbach G., *Hydrometallurgy*, 36, 143-160, 1994.

- [103] Tait Brian K., Solvent Extraction and Ion exchange, 10(5), 799-809, 1992.
- [104] Preston J. S., Du Preez A. C., Solvent Extraction and Ion exchange, 13(3), 465-494, 1995.
- [105] Preston John S., du Preez Anna C., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 66, 293-299, 1996.
- [106] Zhou Taili, Pesic Batric, Hydrometallurgy, 46, 37-53, 1997.
- [107] Pillai Veena D., Shinde V. M., Indian Journal of Chemistry, 34(A), 407-409, 1995.
- [108] Grignard V., Dupont G., Locquin R., Baud Paul, Traité de chimie organique, Masson, 15, 657-696, 1948.
- [109] Angeli, Gazzetta Chimica Italiana, 24, 321, 1894.
- [110] Korrowaloff, Chemisch Zentralblatt, 597, 1899.
- [111] R. Scholl, K. Landsteiner, berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 29, 87, 1896.
- [112] Jencks W. P., Journal of American chemistry society, 81, 475, 1959.
- [113] W.P. Jencks, Catalysis in chemistry and Enzymology, Mc Graw Hill Book Co. New-York, 1969.
- [114] Vavon G., Anziani, Bulletin de la Société Chimique de France, 5, 2085, 1935.
- [115] Riemann J. E., Jencks W.P., J. Amer. Chem Soc., 88, 3973, 1966.
- [116] Lamaty G., Natat A, Petitjean A., Roque J. P., Recueil, Journal of the Royal Netherlands Chemical Society, 95, 4, April, 93-96, 1976.
- [117] Carey F. A., Sundberg R. J., Plenum Press. New york and London, A, 452-453, 1993.
- [118] Jencks W.P., J. Amer. Chem. Soc., 94, 4731, 1972.
- [119] Jencks W. P., Chem. Rev., 72, 705, 1972.
- [120] Furnius B. S., Hannaford A. J., Smith P. W. G., Tatchell A. R., Vogel's: Textbook of practical organic chemistry (fifth edition), 1258-1259, 1989.
- [121] Bousquet E. W., Organic syntheses, Wiley & Sons, 313-315, Vol. 11, 1941.
- [122] ACD/ChemSketch, ver. 4.55, Advanced Chemistry Development Inc. (<http://www.acdlabs.com>), 6 may 2000.
- [123] Lamaty G., Natat A, Petitjean A., Roque J. P., Geneste P., Schlick B., Recueil, Journal of the Royal Netherlands Chemical Society, 95, 3, March, 54-57, 1976.
- [123] Brady O. L., Dunn F. P., The Journal of the Chemical Society London, 109, 659, 1916.
- [124] Auwers K.V., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 57, 446, 1924.
- [125] Vollhardt K. Peter C., Organic Chemistry, De Boeck-Wesmael, 1994.
- [126] Atwood R.L., Miller J. D., Report, AIMMPE, San Francisco, Feb. 20-24, 1972.
- [127] Beckmann E., Annalen der Chemie (Und Pharmacie), 252, 1, 1889.
- [128] Buch A., Pareau D., Stambouli M., Durand G., Solvent Extraction and Ion Exchange, 19, 277-299, 2001..
- [129] E. Beckmann, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 22, 1889, 1951.

- [130] Olszanowski A., Krzyzanowska E., *Hydrometallurgy*, 35, 79-89, 1994.
- [131] Krzyzanowska E., Olszanowski A., *Hydrometallurgy*, 37, 375-385, 1995.
- [132] Preston J.H., *Communication personnel*, 1998.
- [133] Chavanne M., Julien A., *Chimie organique expérimentale*, Edition Modulo editeur, Edition Belin, 1991.
- [134] Dean J. A., *Lange's Handbook of chemistry*, Mc Graw-Hill, INC., 1999.
- [135] Hwa Young Lee, Sung Gyu Kim, Jong Kee O.H., Elsevier Science, Amsterdam, 293-305, 1994.
- [136] *Infrared Characteristic Group Frequencies 3rd edition*, John Wiley & sons (Chichester - New York - Brisbane - Toronto), Socrates George (John Wiley and Sons), 42-51, 2001.
- [137] Miller R. G, Willis H. A., IRSCOT, Published by Heyden and son limited, Table 6, 1973.
- [138] Kopczynski Tomek, Lozynski Marek, Prochaska, Burdzy Artur, Cierpiszewski Ryszard, Szymanoski Jan, *Solvent Extraction And Ion Exchange*, 12(4), 701-725, 1994.
- [139] Hadzzi D., Premru L., *Spectrochimica Acta*, 23, A, 35-44, 1967.
- [140] Flett M. St C., *Spectrochim. Acta*, 10, 21, 1957.
- [141] Lüttke, Califano, *Z. Physik. Chem.*, 5, 240-259, 1955.
- [142] Jerslev B., *Nature*, 166, 741, 1950.
- [143] Jerslev B., *Nature*, 180, 1410, 1957.
- [144] Acharya S., Nayak A., *Hydrometallurgy*, 19, 309-320, 1988.
- [145] L. L. Burger, *J. Phys. Chem.*, 62, 590, 1958.
- [146] W.J. MC. Dowell, C.F. Coleman, *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, 27, 1117, 1965.
- [147] Y. Ramachandra Rao, Sridhara Acharya, *Hydromtallurgy*, 32, 129-135, 1993.
- [148] D. C. Stewart, H.W. Grandall, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1379, 1950.
- [149] Partridge, R.C. Jensen, *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, 31, 2587, 1969.
- [150] Osseo-Asare K., Zheng Y., *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 2, 175-178, 1986.
- [151] Madariaga Juan Manuel, *Chemica Scripta*, 22, 90-94, 1983.
- [152] Aguilar Manuel, Högfeldt Erik, *Chemica Scripta*, 2, 149-158, 1972.
- [153] Warnqvist Björn, *Acta Chemica Scandinavica*, 27, 439-444, 1973.
- [154] Danesi P. R., Basol S., Scibona G., *Solvent Extraction Chemistry - North-Holland, Amsterdam, Orlandini FORIO.*, 408-415, 1967.
- [155] Laboratoire Altergen, *Manuel d'utilisation (Version française) de la VPO*, 1996.
- [156] Soldenhoff Karin H., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5(5), 811-832, 1987.
- [157] Kortly S., Sucha L., *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*, Ellis Horwood, 1985.
- [158] Robinson R. A., London ButterWorths, Stokes R. H., 1959.
- [159] Rao Karanam Srinivasa, Sarma Pervela V. R. B., Jena Prafalla K., *Erzmetall*, 43, 366-369, 1990.

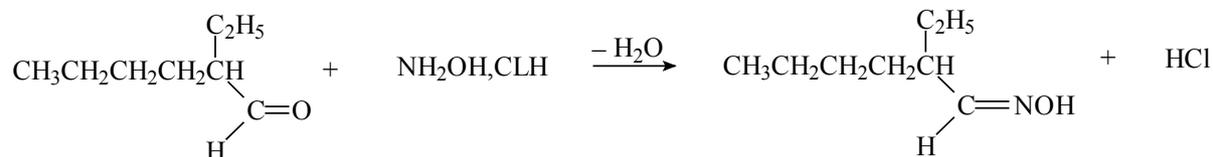
- [160] Yoshikazu Miyake, Hideto Matsuyama, Makoto Nishida, Masao Nakai, Naoki Nagase, Masaaki Teramoto, *Hydrometallurgy*, 23, 19-35, 1990.
- [161] Shriver D.F., Atkins P.W., *Inorganic Chemistry*, Third Edition, 228, 1999.
- [162] Colombarie S., Comparaison de différentes méthodes d'investigation sur les cinétiques de transfert en extraction liquide-liquide, Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale Paris, 2000.
- [163] K'zero R., Etude de réactions d'oxydo-réduction couplé à des phénomènes de transfert liquide-liquide, Thèse CEA, 1997.
- [164] Origin – Technical Graphics and Data Analysis in Windows, Reference Manual, Microcal Software, p105-107, 1993.
- [165] Szymanowski J., *Solvent Extraction And Ion Exchange*, 10(4), 663-683, 1992.
- [166] Watarai H., Onoe Y., *Solvent Extraction And Ion Exchange*, 19(1), 155-166, 2001.
- [167] Stepniak-Biniakiewcs D., Szymanowski J., Alejski K., Prochaska K., *Solvent Extraction And Ion Exchange*, 8(3), 425-444, 1990.
- [168] Belcher R., Ingman F., Kertes A.S., Nurnberg H.W., Papoff P., Pungor E., Pickering W.F., Siggia S., Zolotov Y.A., CRC press, Editor : Bruce Campbell, Louis Meites, 1980.
- [169] Hanson C., Hughes M.A., Whewell R.J., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 28, 426, 1978.
- [170] Buch A., Stambouli M., Pareau D., Durand G., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, soumise, 2001.
- [171] Buch A., Pareau D., Stambouli M., Durand G., *Proc. Int. Solvent Extr. Conf, Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 2002, accepté, 2002.
- [172] Mc. Lafferty Fred, Turecek Frantisek, *Interpretation of mass spectra (fourth edition)*, University Science Books, Mill Valley, California, 1993.
- [173] Baylocq-Ferrier D., Baillet-Guffroy A., Pellerin F., *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse chimioque et caractérisation*, P300, 1-8.
- [174] Smith D.M., W.M. Bryant, T Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 2407-2412, 1939.
- [175] J. C. Verhoef, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, 71, 305-315, 1976.
- [176] J. C. Verhoef, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, 75, 705-717, 1977.
- [177] J. C. Verhoef, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, 94, 395-403, 1977.
- [178] F. Seel, Auflage, Verlag Chemie Weinheim, *Grundlagen der analytischen Chemie* ISBN 3-257-25828-0, 1979.
- [179] Foulon C., Thermodynamique et cinétique de l'extraction du palladium(II) par des mélanges d'extractants contenant la LIX 63, Thèse Paris 6, 1997.
- [180] Fernandes J.B, Sharma M.M., *Chemical Engineering Science*, 1967, 22, 1267-1282, 1967.

ANNEXES

Annexe I

I. SYNTHÈSE DE L'OXIME DU 2-ETHYLHEXANAL

La réaction de la synthèse de l'oxime 2-éthylhexanal s'écrit comme suit :



I.1. PRODUITS ET MATERIAUX

Becher 5 L
 Plaque chauffante
 Agitateur et moteur
 Thermomètre électronique (thermocouple)
 Ampoule à brome
 Ampoule à décanter de 4 L et 2 L
 Filtre coton
 Ballon tricolle 1 L
 Chauffe Ballon
 Colonne de vigreux 35 cm
 Réfrigérant à bulle
 Pompe à vide
 Régulateur de vide (manomètre)

Hydroxylamine chloré (Aldrich 98 %)
 Ethanol (95 %)
 Acétate de potassium anhydre (Aldrich 99 %)
 2-éthylhexanal (Aldrich 98 %)
 Chlorure de sodium (sigma 99 %)
 Carbonate de sodium (Sigma 99 %)
 Sulfate de sodium anhydre (Sigma 99 %)

I.2. MODE OPERATOIRE

I.2.1. SYNTHÈSE

Dans un bêcher de 5 litres placé sous une hotte aspirante dissoudre 440 g d'hydroxylamine chlorée dans 500 mL d'eau. Il est nécessaire de chauffer légèrement à l'aide d'une plaque chauffante de façon à bien dissoudre tout le produit. 620 g d'acétate de potassium anhydre est ajouté au mélange ainsi que 1 litre d'éthanol à 95 %. (Ne pas essayer de dissoudre l'acétate de potassium dans l'éthanol avant de l'ajouter au mélange). Le mélange est alors agité

vigoureusement durant au moins 10 minutes. Il se forme en solution un précipité blanc qu'il ne sera pas possible de dissoudre, il s'agit de chlorure de potassium (KCl) dû au chlorure de l'hydroxylamine chloré et au potassium de l'acétate de potassium. La température du mélange va augmenter jusqu'à environ 40 à 45 °C.

Puis au mélange toujours sous forte agitation, ajouter durant 10 minute 700g de 2-éthylhexanal. Cette dernière étant un produit toxique et relativement volatil il est important d'utiliser une ampoule à brome pour l'introduire dans bécher.

Durant l'ajout de l'aldéhyde, la température du mélange va augmenter jusqu'à environ 60°C. Lorsque toute la 2-éthylhexanal est introduite, chauffer le mélange en agitation pour que sa température soit comprise entre 65 et 70°C et cela durant 3 heures minimum. Attention à ne pas monter trop fort en température, il y a risque de dégradation de l'oxime synthétisée.

Après 3 heures, la réaction est terminée. L'éthanol est théoriquement évaporé et le volume du mélange est passé de 3200 mL au départ à 2400 mL environ en fin de réaction.

Le mélange est alors mis à refroidir à température ambiante. De l'eau est ensuite ajoutée dans le bûcher jusqu'à dissolution complète du chlorure de potassium. Attention à bien attendre un refroidissement correct du mélange avant d'ajouter de l'eau, auquel cas, il risque d'y avoir reprécipitation du chlorure de potassium, ce dernier étant plus soluble à chaud qu'à froid.

Après dissolution du KCl, deux phases doivent exister. Une phase aqueuse et une phase organique visqueuse contenant l'oxime. A l'aide d'une ampoule à décanter de 4L séparer les deux phases.

I.2.2. LAVAGE

La totalité de la phase organique est d'abord lavée avec 1 litre de solution de chlorure de sodium de concentration 0,5 mol.L⁻¹. Le lavage est effectué en agitant fortement les deux phases durant 5 à 10 minutes. Ce lavage est répété 4 fois avec à chaque fois une phase aqueuse propre de chlorure de sodium. La phase organique est séparée de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter de 2 litres.

Ensuite un contact avec une 500 mL de phase aqueuse contenant 5 % de carbonate de potassium est effectué. Il est important de faire attention lors de ce lavage s'il est effectué dans une ampoule fermée car il y a possibilité de dégagement de CO₂.

Enfin, un dernier lavage avec 500 mL d'une solution contenant 0,5 mol.L⁻¹ de chlorure de sodium est réalisé.

Une fois la phase organique séparée elle est séchée en introduisant du sulfate de sodium anhydre et cela jusqu'à ce qu'il n'y ait plus agrégation de ce dernier. La phase organique est ensuite filtrée sur un filtre coton de préférence.

Une autre possibilité consiste à centrifuger la phase organique de façon à éliminer toute l'eau présente en solution.

I.2.3. PURIFICATION

La phase organique est introduite dans un ballon tricolle de 1 litre munie d'un thermomètre ainsi que d'un agitateur magnétique. Un chauffe ballon faisant aussi office d'agitateur magnétique est situé sous le tricolle. Le ballon est surmonté d'une colonne de distillation de type vigreux de 35 cm de hauteur. Cette dernière est calorifugée à l'aide de laine de verre et un thermomètre est situé en haut de colonne. Un réfrigérant à bulles permet le refroidissement des vapeurs distillées. Quatre ballons situés au bout du réfrigérant permettent la récupération des différentes phases du distillat. Le tout est maintenu sous vide grâce à une pompe à vide protégée par un piège contenant de l'azote liquide. Le vide est

contrôlé grâce à un régulateur de vide jouant en même temps le rôle de manomètre (figure V-1).

On commence la distillation en faisant le vide sans chauffer. Il est nécessaire d'attendre quelques minutes de façon à ce que le vide se stabilise. Une fois obtenue une pression constante dans le montage, la température est augmentée petit à petit en attendant à chaque fois la stabilisation du vide et de l'ébullition du mélange à purifier.

La première coupe de distillation passe à une température d'environ 66°C en tête de colonne pour une pression de 6 mbar. Il s'agit d'eau encore présente dans la phase organique.

La deuxième coupe correspondant à l'oxime 2-éthylhexanal passe à une température d'environ 95°C en tête de colonne pour une pression de 6 mbar.

Lorsque la température en tête de colonne diminue fortement on arrête la distillation, il ne reste plus dans le ballon qu'un liquide jaunâtre, correspondant à des impuretés.

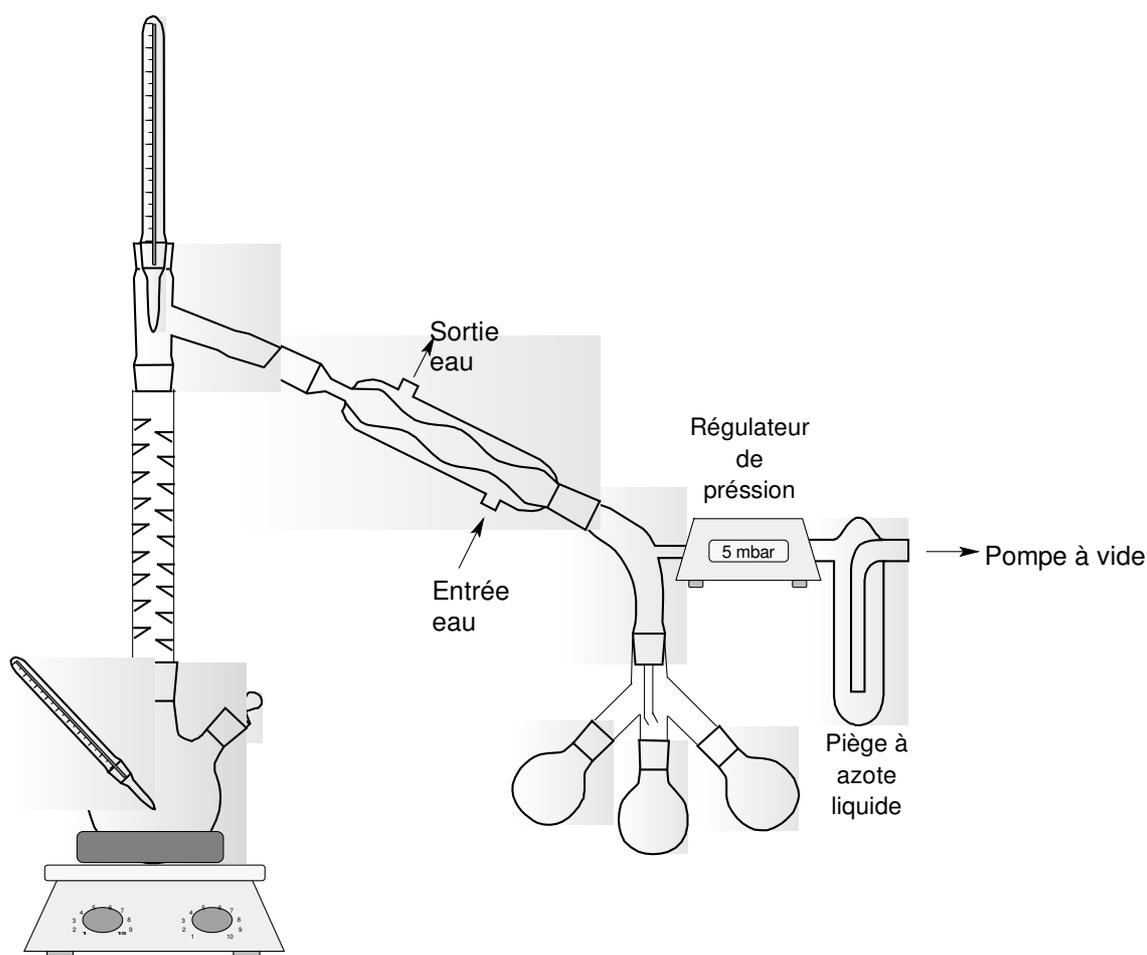
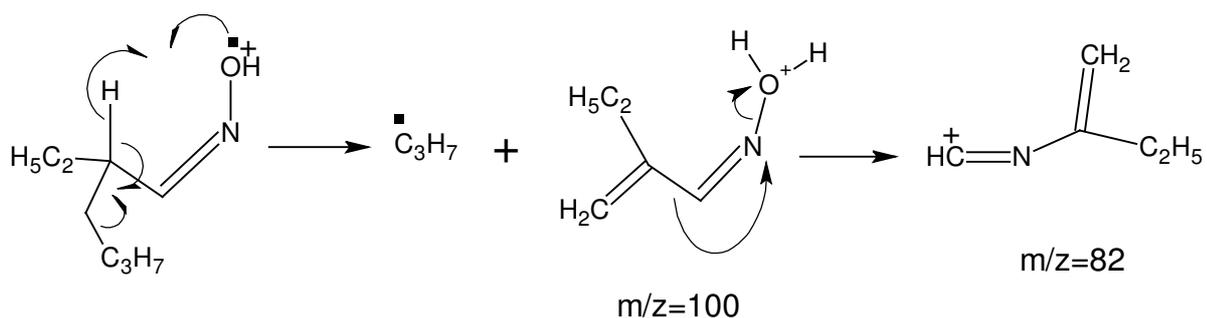
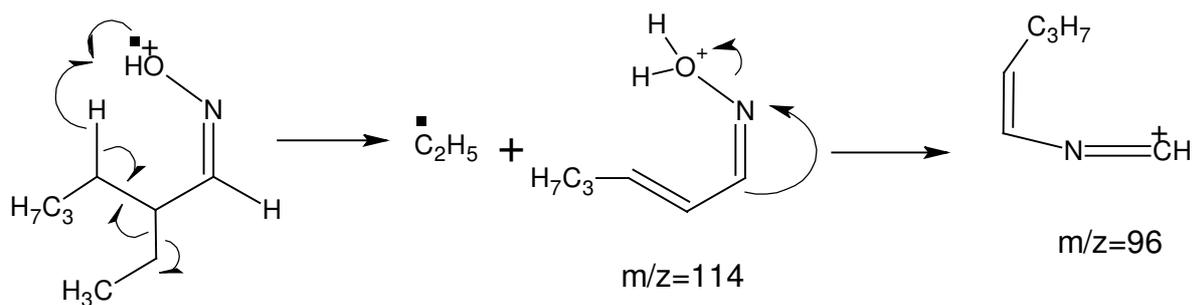
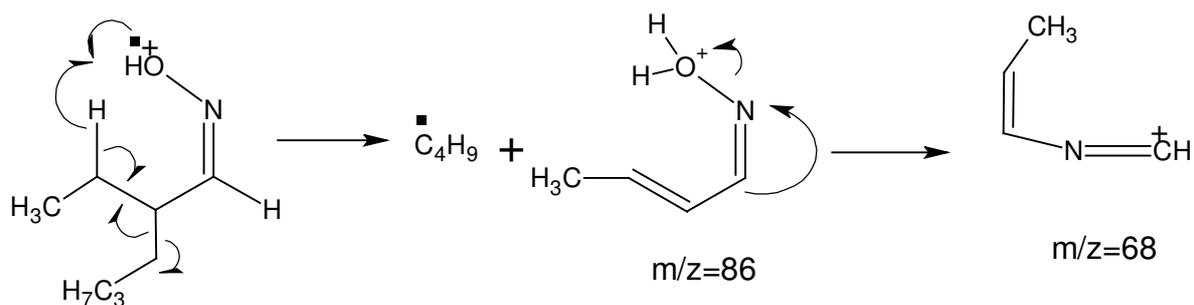


Figure V-1 : Montage de distillation de l'oxime 2-éthylhexanal.

ANNEXE II

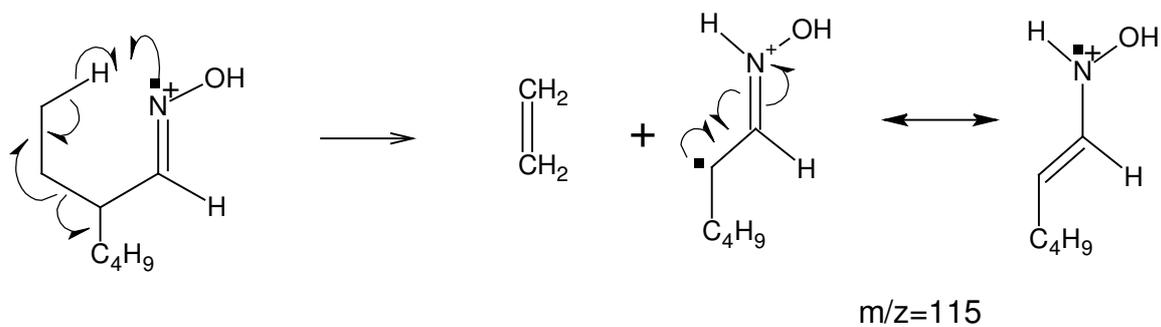
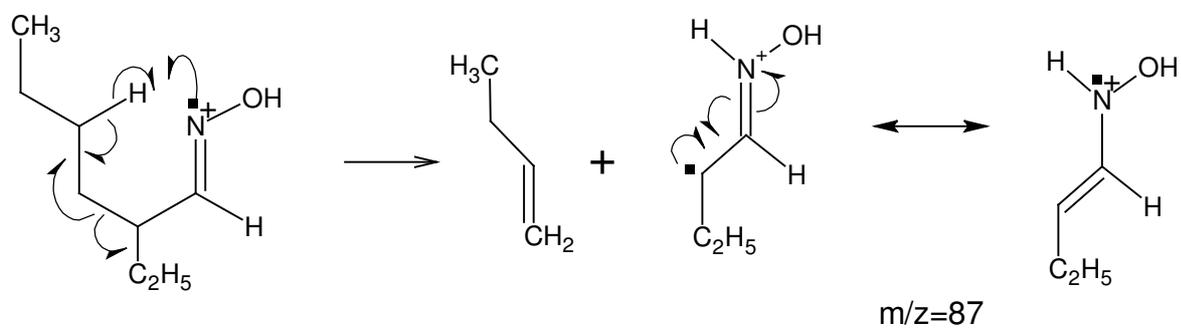
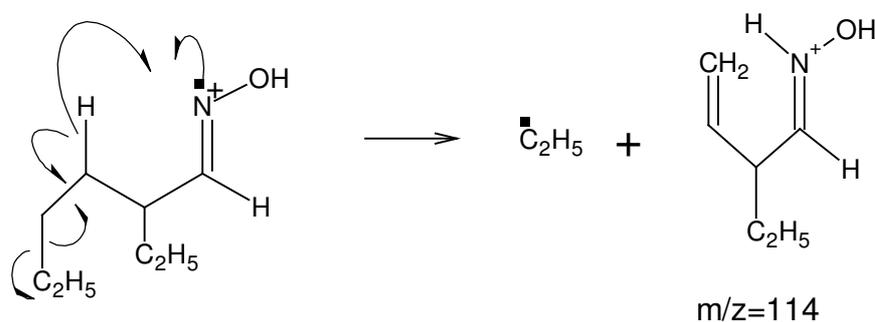
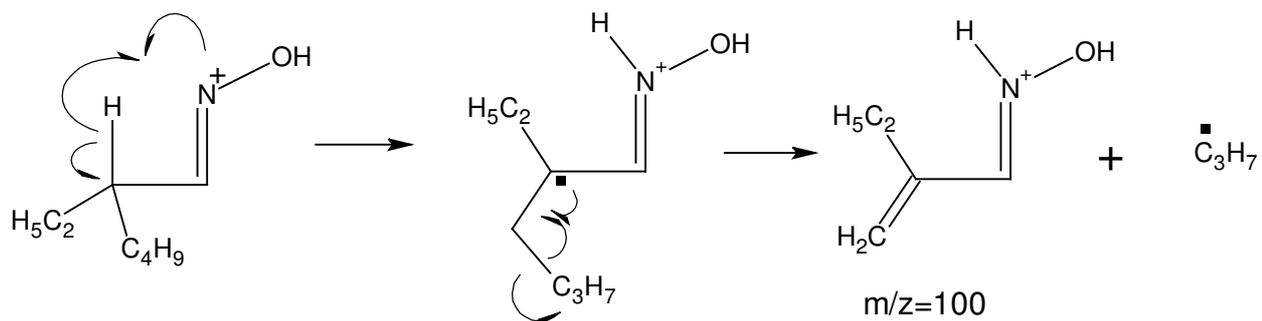
II. FRAGMENTATION DE LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME

Après protonation de la fonction hydroxyle la fragmentation d'une oxime s'accompagne d'un réarrangement [172] à travers lequel la molécule H_2O est éliminée :



Nous présentons maintenant les différentes fragmentations de la EHO initié par la protonation

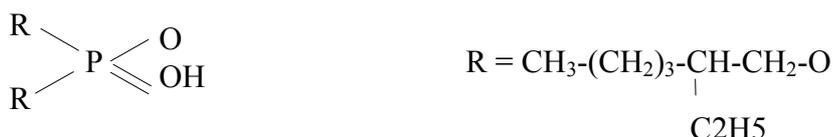
de la fonction azotée de l'oxime :



Annexe III

III. PURIFICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DI-2-ETHYLHEXYL (D₂EHPA)

La formule semi développée de l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique ou D₂EHPA est la suivante :



Il est commercialisé par la société Sigma-Aldrich®. Sa masse molaire est : $M = 322,42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le D₂EHPA commercial peut contenir des traces de MEHP (acide monoéthylhexyl phosphorique) ainsi que du 2-éthyl hexanol et d'autres impuretés liées au procédé industriel de synthèse. De plus, il a tendance à être instable dans le temps.

III.1. PURIFICATION

La méthode de purification la plus couramment utilisée, est celle de saturation avec Cu(II) : après salification du D₂EHPA par Cu(II), le complexe cuivrique est précipité par ajout lent d'acétone à la phase organique (diéthyl éther). Après lavage à l'eau, régénération par un acide concentré et élimination des traces d'eau par évaporation à basses pression et température, on obtient un produit pur.

Pour améliorer les rendements, il est fortement conseillé d'utiliser un extractant déjà pré-purifié (à 95 % ou plus). La procédure expérimentale est la suivante :

III.1.1. PREPARATION DE CU(OH)₂ ET DE CU(HA)₂

L'hydroxyde de cuivre Cu(OH)₂ (bleu foncé) est produit en mélangeant du sulfate de cuivre avec de la soude. Lors de la précipitation, il faut agiter vigoureusement pour éviter la formation d'oxyde de cuivre (couleur verte). Le produit obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau permutée pour éliminer le sodium. Entre chaque lavage, l'hydroxyde est filtré sur un verre fritté (N°4).

L'ajout de Cu(OH)₂ à la phase organique constituée de D₂EHPA (HA) dilué dans de l'éther, conduit alors à la formation de Cu(HA)₂ et d'eau. La phase organique devient bleue. Cette opération est réalisée jusqu'à saturation de l'extractant.

Après séparation des phases aqueuses et organiques, l'addition d'acétone à la phase organique entraîne la précipitation du complexe $\text{Cu}(\text{HA})_2$ qui est insoluble dans le mélange éther-acétone. Pour s'assurer de la fin de la précipitation, il convient de prélever un échantillon de la phase organique à laquelle on ajoute un excès d'acétone. L'absence de précipité marque la fin de cette étape. Il ne reste plus qu'à filtrer le précipité (fritté N°4), le laver à l'acétone et le laisser sécher.

Remarque : c'est sous cette forme solide que D_2EHPA se conserve le mieux sans se dégrader.

III.1.2. RECUPERATION DU D_2EHPA

Dans cette deuxième étape, $\text{Cu}(\text{DEHP})_2$ est mis en contact avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration comprise entre 2 et 4 mol.L^{-1} . Il se forme du chlorure de cuivre CuCl_2 et HDEHP qui surnage en solution aqueuse. Après avoir répété plusieurs fois l'opération, il convient de contrôler s'il reste du cuivre en phase aqueuse, signe de la fin de la dés extraction. Le ferrocyanure de potassium $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ jaune, qui en présence de Cu forme le complexe $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ rouge-marron peut être utilisé.

Une fois le cuivre totalement dés extrait, la phase organique est lavée à l'eau permutée pour éliminer HCl et MEHPA. En ajoutant du nitrate d'argent à la phase aqueuse après séparation des phases, la présence d'ion Cl^- est observée par la formation de AgCl (blanc laiteux) qui trouble la solution.

Lorsque ce trouble n'apparaît plus, D_2EHPA peut être centrifugé ou filtré sur filtre hydrophobe pour éliminer les traces d'eau.

III.1.3. DOSAGE DU D_2EHPA

La pureté et la disparition des autres espèces acides sont contrôlées par un dosage potentiométrique par la soude en solution hydro-alcoolique (20-80 % en volume).

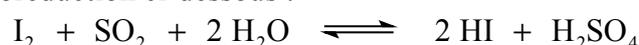
ANNEXE IV

IV. DOSAGE DE L'EAU PAR LA METHODE DE KARL FISHER

IV.1. PRINCIPE DU DOSAGE

Le principe du dosage de l'eau par la méthode de Karl Fisher repose sur un dosage iodométrique [173]. En effet, le réactif de Karl Fisher contient communément de l'iode qui constitue le facteur limitant, un excès de dioxyde de soufre, d'imidazole (qui a remplacé la pyridine) et de méthanol.

En présence d'eau, l'iode réagit sur le dioxyde de soufre suivant la réaction d'oxydoréduction ci-dessous :



L'imidazole joue le rôle de capteur de proton captant les produits acides formés au cours de la réaction ; il dissout l'iode et le dioxyde de soufre et réduit leur tension de vapeur. Le dioxyde de soufre et l'iode se comportent comme des acides de Lewis.

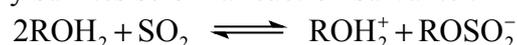
Smith, Bryant, Mitchell [174] ont montré que le méthanol, en plus de son action dissolvante, réagissait avec le trioxyde de soufre formé transitoirement.

Verhoef et coll. [175, 176, 177] ont montré que la pyridine (maintenant imidazole) ne joue aucun rôle actif dans la réaction tant que le pH demeure constant. Elle sert uniquement de tampon à la réaction. Cela est d'autant plus important que la vitesse de la réaction du dosage dépend du pH du milieu.

Lors du dosage de l'eau, l'ion méthyle sulfite formé à partir de SO_2 et du méthanol est oxydé par l'iode en présence d'eau.

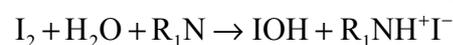
Les théories modernes sur le dosage de Karl Fischer décrivent le processus de la réaction par une série de réactions énumérées ci-dessous :

Le premier stade de la réaction est donc la solvation du dioxyde de soufre par le solvant dans un solvant polaire protique tel que le méthanol, il se forme des ions monalkylsulfites selon la réaction suivante :

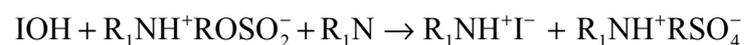


La base imidazole permet de déplacer l'équilibre vers la droite.

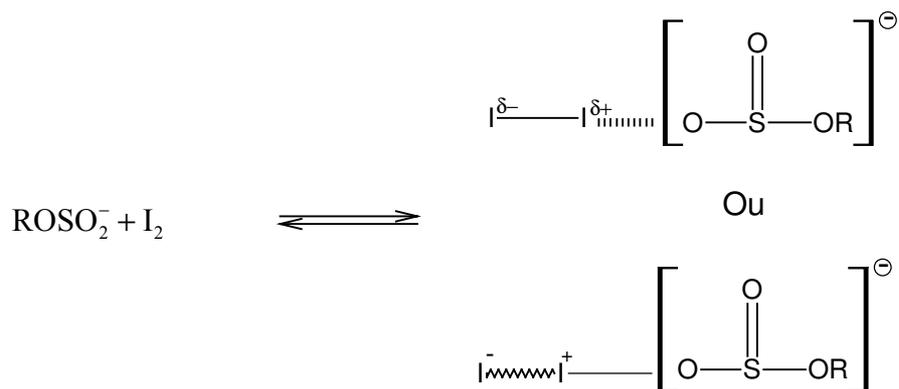
L'oxydation de l'anion hydrogène sulfite, ou méthyle sulfite $CH_3OSO_2^-$ par l'iode représente le deuxième stade de la réaction dans le titrage [175,178].



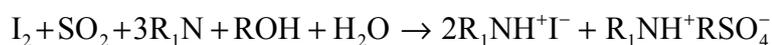
En présence d'eau l'acide hypoiodéux IOH peut se former et prendre part à la réaction d'oxydation. De plus son pouvoir oxydant est supérieur à celui de l'iode.



Les deux intermédiaires réactionnels postulés par Verhoef et coll. [175], sont présentés ci-dessous :



La réaction globale se produisant lors de du titrage de l'eau par la méthode de Karl Fischer est la suivante :



Le récipient dans lequel s'effectue le dosage est clos et isolé de l'atmosphère par un tube contenant un desséchant.

La détection du point équivalent est réalisée par une méthode coulométrique, beaucoup plus sensible qu'une méthode électrique consistant à déceler une brusque variation de l'intensité électrique qui passe entre les deux électrodes de platine plongeant dans le milieu réactionnel. Pour le dosage coulométrique, l'iode nécessaire au dosage est générée par voie électrochimique à l'aide d'impulsions électriques appliquées aux électrodes : Le réactif de Karl Fisher modifié, contient alors un iodure à la place de l'iode. On introduit dans une cellule compartimentée (cellule à électrolyse munie d'un diaphragme entre les compartiments anodique et cathodique) une solution d'iodure au contact de l'anode. Le volume équivalent correspond donc à une quantité de courant obtenue avec un coulomètre.

A l'anode, l'ion iodure s'oxyde en iode : $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$, une mole d'eau nécessitant deux faradays, ou encore 1 mg d'eau équivalant à 11,72 coulombs.

ANNEXE V

V. MESURE DE TENSION DE TENSION INTERFACIALE

V.1. DEFINITION

La tension interfaciale γ est une grandeur facilement mesurable. Elle résulte du travail à fournir pour former une surface libre d'aire unité dans des conditions isothermes réversibles : c'est le déplacement d'une force par unité de longueur. On l'exprime en N.m^{-1} ou en dyn.cm^{-1} .

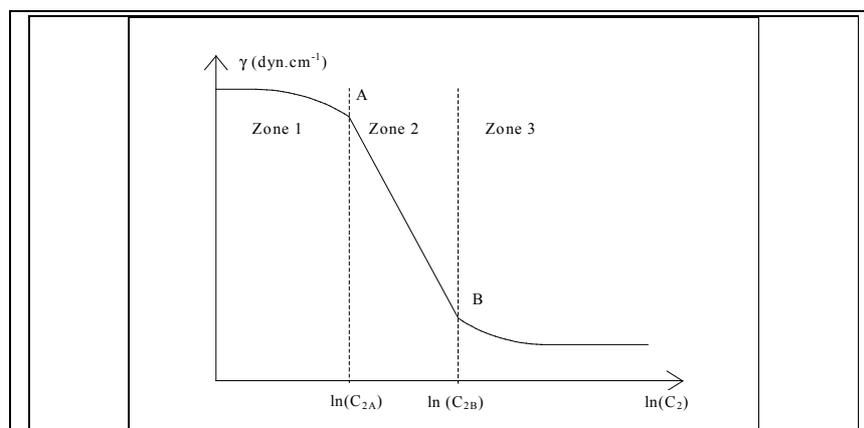
On a pu établir qu'en solution organique diluée, l'équation de Gibbs appliquée au cas de l'extraction liquide-liquide est :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} = -\Gamma R T$$

où Γ , appelé concentration superficielle du constituant considéré ou excès (algébrique) molaire de surface, est la différence entre le nombre de moles par unité de surface effectivement présentes dans la couche superficielle et le nombre de moles par unité de surface qui y serait contenues si la concentration était la même qu'au cœur de la solution. R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température absolue et C la concentration du constituant.

Si la tension interfaciale diminue avec la concentration de l'extractant, il y a un excès molaire de surface et l'extractant est adsorbé. Dans le cas contraire, il y a défaut molaire de surface. En extraction liquide-liquide, les extractants sont des tensioactifs capables de s'adsorber à l'interface : il y a donc un excès molaire de surface.

Si on porte la variation de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant, la courbe obtenue peut être décomposée en trois parties distinctes.



Variation de la tension interfaciale en fonction du logarithme de la concentration en extractant.

La zone 1 correspond à l'augmentation de l'excès molaire de surface jusqu'à une valeur maximale. Dans la zone 2, la tension interfaciale décroît linéairement avec le logarithme de la

concentration en extractant, l'excès molaire de surface est constant. La zone 3 correspond à un excès molaire de surface quasi nul, la tension interfaciale est constante.

On admet que la saturation de l'interface est atteinte dès que la concentration en phase organique est égale à C_{2A} . L'apparition de micelles est caractérisée par la concentration micellaire critique C_{2B} .

L'étude de la variation de γ en fonction de la concentration de l'extractant permet donc de déterminer la valeur de la concentration organique à partir de laquelle l'interface est saturée (C_A) ainsi que la valeur de la concentration micellaire critique (C_B). On peut également accéder au nombre de moles d'extractant qui se trouvent à l'interface lorsqu'elle est saturée (Γ_0), et donc au nombre de moles d'extractant à l'interface à saturation.

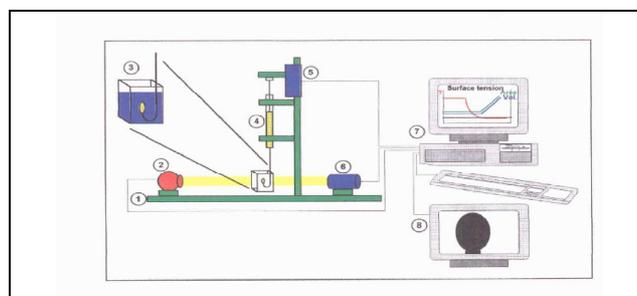
Une faible valeur de C_{2A} indique une activité interfaciale élevée. L'efficacité de l'adsorption dépend de la nature des parties hydrophiles et hydrophobes de l'extractant, de la nature du diluant ainsi que de la nature des espèces en phase aqueuse.

V.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE DE MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE

La mesure a été faite avec un tensiomètre à goutte automatisée LE TRACKER type DT 103 de chez I.T.CONCEPT. Celui-ci détermine automatiquement la valeur de la tension interfaciale entre deux fluides. Il procède par analyse numérique de l'image du profil d'une goutte du premier fluide formée dans une microcuvette contenant le second fluide.

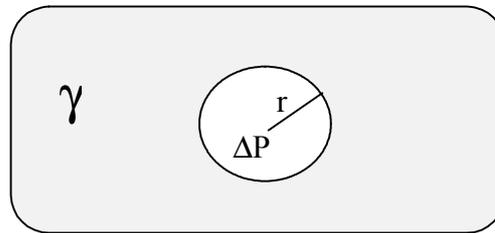
Le premier fluide est contenu dans une seringue dont la section doit être parfaitement mouillable¹ par le liquide de la goutte et dont l'extrémité plonge dans la microcuvette. Le piston est actionné automatiquement, ce qui permet le choix du volume des gouttes. En fonction de la densité du liquide contenu dans la seringue, il est possible de travailler en goutte montante ou pendante, en changeant simplement la forme de l'aiguille.

La goutte est éclairée par une source lumineuse uniforme. L'image de son profil est focalisée par un objectif sur une caméra CCD et est numérisée par le logiciel qui détermine ensuite la tension interfaciale à partir de l'équation de Laplace.



¹ Mouillance : tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface.

Si l'on souffle une bulle d'air de rayon r à l'intérieur d'un liquide de tension superficielle γ , l'air est soumis à une pression ΔP qui est la différence de pression hydrostatique entre le liquide et l'intérieur de la bulle :



Bulle d'air soufflée à l'intérieur d'un liquide, à l'état d'équilibre.

Lorsque l'équilibre est atteint, diminuons de dV , de façon isotherme et réversible, le volume V de la bulle. Le travail contre les forces de pression qui en résulte $\Delta P dV$ est juste égal à l'énergie correspondant à la diminution de la surface γdS , soit :

$$\Delta P dV = \gamma dS$$

ce qui s'exprime en fonction de r par la relation :

$$\Delta P d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = \gamma d(4\pi r^2)$$

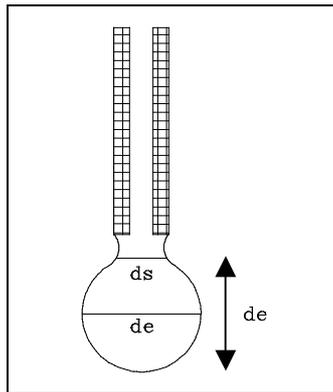
d'où il résulte que :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

Généralement, la surface n'est pas rigoureusement sphérique. On admet qu'on peut décrire n'importe quelle surface courbe par deux rayons de courbure judicieusement choisis, R_1 et R_2 . L'équation générale de Laplace s'exprime alors par :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

La méthode de la goutte montante repose sur le même principe que la méthode de la goutte tombante : on mesure la valeur du diamètre équatorial d_e ainsi que la valeur du diamètre d_s mesuré à la distance d_e du bas de la goutte.



Goutte pendante

L'équation de Laplace devient dans ce cas :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{d_e} + \frac{1}{d_s} \right)$$

La tension interfaciale étant un paramètre d'équilibre, il est nécessaire que le système étudié soit à l'équilibre. L'appareil enregistre la tension interfaciale au cours du temps ; la mesure est faite après stabilisation, de l'ordre de 500 secondes. L'appareil mesure également le volume et l'aire de la goutte, ainsi que la température. Toutes les mesures peuvent être réalisées ponctuellement ou en continu en fonction du temps, jusqu'à cinq fois par seconde.

ANNEXE VI

VI. CALCUL D'INCERTITUDE D'UNE REGRESSION LINEAIRE

La détermination des mécanismes d'extraction, ainsi que le calcul des enthalpies standards de réaction, ont nécessité l'emploi de régression linéaire. Le calcul des incertitudes liées aux pentes et aux ordonnées à l'origine est expliqué ci-dessous.

Soit une régression linéaire, constituée de n points expérimentaux, de type $Y = b_1 X + b_0$, avec b_1 la pente de la droite et b_0 l'ordonnée à l'origine. b_1 et b_0 sont déterminés par la méthode des moindres carrés, qui consiste à minimiser la somme des carrés des écarts. Nous définissons \bar{x} et \bar{y} , les moyennes associées à x et y .

b_1 et b_0 sont exprimés de la manière suivante :

$$b_1 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} = \frac{\sum y_i}{n} - b_1 \frac{\sum x_i}{n}$$

Soient σ^2 l'estimation de la variance liée, σ_{b_1} l'écart-type sur la pente, σ_{b_0} l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine :

$$\sigma^2 = \frac{\frac{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}{n} - \frac{(n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)^2}{n(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)}}{n - 2}$$

$$\sigma_{b_1} = \frac{\sigma}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{\sigma}{\sqrt{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}}$$

$$\sigma_{b_0} = \sigma \cdot \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}} = \sigma \cdot \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \left(\sum x_i^2 - \left(\frac{\sum x_i}{n} \right)^2 \right)}}$$

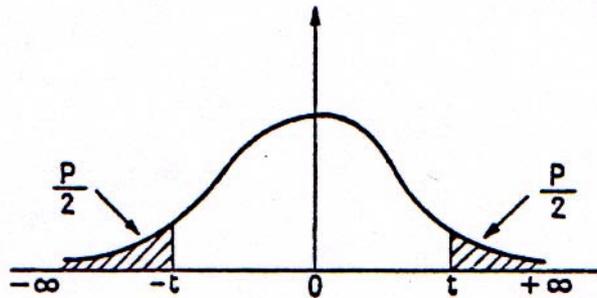
σ_{b_1} et σ_{b_0} suivent la loi de Student et sont estimées à $(n-2)$ degré de liberté v . Les intervalles de confiance de b_1 et b_0 correspondent au produit des écarts-type avec le coefficient de Student t_α accessible dans la table suivante. α est le seuil de confiance accordé aux résultats.

$$\text{pente} = b_1 \pm t_\alpha \sigma_{b_1}$$

$$\text{ordonnée origine} = b_0 \pm t_\alpha \sigma_{b_0}$$

TABLE DE DISTRIBUTION DE t
(Loi de Student-Fisher)

Valeur de t ayant la probabilité P d'être dépassée en module



$\frac{P}{v}$	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01
1	0.156	0.325	0.510	0.727	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	0.142	0.289	0.445	0.617	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	0.137	0.277	0.424	0.584	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	0.134	0.271	0.414	0.569	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	0.132	0.267	0.406	0.559	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	0.131	0.265	0.404	0.553	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	0.130	0.263	0.402	0.549	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	0.130	0.262	0.399	0.546	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	0.129	0.261	0.398	0.543	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	0.129	0.260	0.397	0.542	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	0.129	0.260	0.396	0.540	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	0.128	0.259	0.395	0.539	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	0.128	0.259	0.394	0.538	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	0.128	0.258	0.393	0.537	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	0.128	0.258	0.393	0.536	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	0.128	0.258	0.392	0.535	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	0.128	0.257	0.392	0.534	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	0.127	0.257	0.392	0.534	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	0.127	0.257	0.391	0.533	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	0.127	0.257	0.391	0.533	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	0.127	0.257	0.391	0.532	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	0.127	0.256	0.390	0.532	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	0.127	0.256	0.390	0.532	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	0.127	0.256	0.390	0.531	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.315	1.708	2.060	2.485	2.787
26	0.127	0.256	0.390	0.531	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	0.127	0.256	0.389	0.531	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.046	2.467	2.763
29	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
30	0.127	0.256	0.389	0.530	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750
∞	0.12566	0.25335	0.38532	0.52440	0.67449	0.84162	1.03643	1.28155	1.64485	1.95996	2.32634	2.57582

p : probabilité
v : degré de liberté
 $\alpha = 1 - p$: seuil de confiance

ANNEXE VII

VII. NOMENCLATURE

Liste des acronymes utilisés pour les produits chimiques :

BNPP : 2,6-bis[5-n-nonylpyrazol-3-yl] pyridine
Bu₃P : Tributylphosphine
Cyanex 302 : Acide bis(2, 4,4-triméthylpentyl)monothiophosphinique
Cyanex 301 : Acide bis(2, 4,4-triméthylpentyl)dithiophosphinique
Cyanex 272 : Acide di-(2,4,4-tri-méthylpentyl)phosphinique
D₂EHPA ou HDEHP : Acide bis-(2-ethyl)-phosphorique
DAPH : Acide dialkylphosphinique
DIPSA : Acide 3,5-diisopropylsalicylique
DNNSA : Acide dinonyl naphthalène sulfonique
DOPH : Acide diodolphenylphosphorique
DOX : decyl oxime
EHO : 2-éthylhexanal oxime
H[DOP] : Acide di-n-octylphosphinique
H(DTMPeP) : acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphonique
HDNNS : Acide dinonylnaphthalène sulfonique
HEHEHP ou PC88A : Acide mono 2-ethylhexyl phosphorique mono 2-ethylhexyl ester
Kelex 100 : 7-(4-ethyl-1-méthyl-octyl)-8-hydroxyquinoline ou (5-octyl-8-quinolinol)
LIX 63 ou HDEHO : 5, 8-diéthyl-7hydroxy-6-dodécane oxime
LIX 860 ou HDSO : Dodecylsalicylaldoxime
Phen : 1,10-phenanthroline
STTA : Monothiothenoyltrifluoroacétone
TBPO : Oxide de tri-n-butylphosphine
TBPS : Sulfure de tri-n-butylphosphine
TIBPS : sulfure de triisobutylphosphine
TOPO : Oxide de tri-n-octylphosphine
TBP : Tri-n-butylphosphate
TTA : Thenoyltrifluoroacétone

Liste des annotations utilisées dans le document :

[M] : Espèce M en phase aqueuse.
[\bar{M}] : Espèce M en phase organique.
 ΔH^0 : Enthalpie standard de réaction.
 α_{Ni} : Coefficient de complexation du nickel.
a : surface interfaciale volumique
a_M : Activité de l'espèce M.
 β_n : Constante de stabilité du nickel complexé avec un ligand inorganique.
B : Concentration totale en EHO.
b : Concentration en monomère de EHO.

- b_0 : Valeur de b pour laquelle seul le monomère est présent en solution.
 C_{D_2EHPA} : Concentration totale du D_2EHPA .
 c : Concentration en monomère de D_2EHPA .
 c_0 : Valeur de c pour laquelle seul le monomère est présent en solution.
 D : Coefficient de distribution.
 E_{act} : Energie d'activation.
 K : Constante apparente de la réaction d'extraction.
 k_A^g : Coefficient global de transfert.
 kg : Coefficient global "brut" de transfert
 \bar{k}_0 : Constante de réaction direct.
 \bar{k}_0 : Constante de réaction inverse.
 \bar{n} : Nombre moyen d'agrégation.
 γ_M : Coefficient d'activité de l'espèce M.
 Ψ_n : Constant de formation de l'agrégation B_n
 Ψ_{D_2EHPA} : Constante de formation du multimère n de D_2EHPA , $(HA)_n$.
 Ψ_{EHO} : Constante de formation du multimère p de EHO, $(HOx)_p$.
 Ψ_{np} : Constante de formation du multimère mixte np du mélange EHO- D_2EHPA , $(HOx)_n(HA)_p$.
 R : Constant des gaz parfait
 S : Concentration totale des différentes agrégations de l'espèce considérée.
 S_0 : Valeur de S pour laquelle les aggregations sont négligeables.
 x_{00} : Concentration de nickel(II) en phase aqueuse, à l'équilibre (pour t infini).
 x_0 : Concentration de nickel(II) au temps $t = 0$.